

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER Mülheim-Ruhr, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 23. Februar 1934

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER-Breslau: Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II. (Kohlenstoff-monofluorid.) (Mit Unterstützung durch FRITZ EBERT im röntgenstrukturellen Teil.) Mit 4 Figuren im Text. (12. Dezember 1933.)	1
OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER-Breslau: Die Zusammensetzung und Bildungswärme der aus Norit und aus SiC gebildeten Kohlenstofffluoridgemische. (Zugleich zur Kenntnis der Bildungswärmen von CF ₄ und SiC.) (12. Dezember 1933.)	19
GUSTAV F. HÜTTIG-Prag: Aktive Oxyde. LXXII. Beitrag zur Frage nach dem Verlauf von Reaktionen im festen Zustande. Nach Versuchen von EMIL ROSENKRANZ, BÉLA STEINER und HERBERT KITTEL. Mit 2 Figuren im Text. (21. Dezember 1933.)	22
LAXMI NARAIN BHARGAVA und SATYA PRAKASH-Allahabad (Indien): Magnetische Untersuchungen an unlöslichen amorphen Stoffen. I. Magnetische Suszeptibilität verschiedener Eisensalze. (22. Oktober 1933.)	27
B. FORESTI-Parma: Beitrag zum Studium der Reaktionen des Cyanid-Ions mit dem Tetrathionat- und Pentathionat-Ion. Mit 4 Figuren im Text. (22. Oktober 1933.)	33
WILHELM JANDER und HANS SENF-Würzburg: Die Abhängigkeit des Gleichgewichts $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$ im Schmelzfluß von SiO ₂ -Zusatz. (III. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß.) Mit 2 Figuren im Text. (21. Dezember 1933.)	48
A. VON ENDRÉDY-Budapest: Untersuchungen über Jodate. I. Über die Jodate von Al ^{III} , Cr ^{III} und Fe ^{III} . (10 Januar 1934.)	53
A. KLEMENC und O. BANKOWSKI-Wien: Bemerkung zu unserer Arbeit: Gewinnung von reinem Schwefelwasserstoff, Tensionen und Dichten. (Das Atomgewicht des Schwefels.) (17. Januar 1934.)	62
GERHART JANDER, KARL FRIEDRICH JAHR und HANS WITZMANN-Göttingen und Berlin-Dahlem: Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. XXII. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolyvanadinsäuren, Purpureo- und Luteophosphorvanadate; ein Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Aufbauprinzip und der Konstitution der Heteropolyverbindungen. Mit einer Figur im Text. (22. Dezember 1933.)	65
G. SPACU und P. SPACU-Cluj (Rumänien): Über die Existenz der Doppelsalzzammoniakate. (Tensimetrische Untersuchungen.) II. Mitteilung. Mit 3 Figuren im Text. (30. Dezember 1933.)	80
OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Die Sauerstofffluoride O ₂ F ₂ und OF. Mit 2 Figuren im Text. (28. Dezember 1933.)	85
OTTO RUFF und WALTER MENZEL-Breslau: Die Schmelztemperatur des NF ₃ . Mit einer Figur im Text. (28. Dezember 1933.)	93
FRITZ EBERT und HELMUT FLASCH-Breslau: Röntgenographische Feststellung neuer Verbindungsformen. I. Die Wolframoxyde W ₄ O ₁₁ und W ₈ O ₂₃ . Mit 3 Figuren im Text. (11. Januar 1934.)	95
HANS HÖLEMANN-Aachen: Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums. III. Über die Reduktion der Perrhenate mit Zinn(2)chlorid und eine potentiometrische Bestimmungsmethode für siebenwertiges Rhenium. (16. Januar 1934.)	105

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 217, Heft 1

23. Februar 1934

Die Reaktionsprodukte der verschiedenen Kohlenstoffformen mit Fluor II (Kohlenstoff-monofluorid)

Von OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER,

mit Unterstützung durch FRITZ EBERT im röntgenstrukturellen Teil

Mit 4 Figuren im Text

Verschiedene Kohlenstoffformen geben beim Verbrennen in Fluor verschieden zusammengesetzte Gemische von Kohlenstofffluoriden.¹⁾ Die Zusammensetzung der Gemische in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen etwas genauer zu ermitteln, war die erste Aufgabe dieser Arbeit. Die andere war, den Ursachen der heftigen Explosionen nachzugehen, die dann beobachtet werden, wenn der Kohlenstoff wegen unzureichender Wärmezufuhr im Fluorstrom nicht Feuer gefangen, sondern Fluor absorbiert hat, und danach wieder stärker erhitzt wird. Die Explosionen haben ihre Analogie in denjenigen, welche beim Erhitzen sauerstoffhaltiger Aktivkohlen gelegentlich beobachtet werden und schon allerlei Unheil angerichtet haben.

Wir haben folgendes festgestellt: Gewöhnlicher, d. h. sauerstoff- bzw. luft- und wasserhaltiger Norit (die Kohlenstoffform geringster kristalliner Ordnung) fängt in Fluor z. B. in einem Kupferrohr ohne weiteres Feuer und verbrennt zu einem Gemisch verschiedener Fluoride, hinterläßt dabei aber einen kleineren oder größeren Rückstand von mehr oder weniger reinem „Kohlenstoffmonofluorid“ CF (vgl. unten). Sauerstofffreier, d. h. bei etwa 1000° im Hochvakuum 2 Stunden lang entgaster Norit kann in Fluor von etwa 25 mm Druck bis 280° erhitzt werden, ohne sich zu entzünden; trotzdem bindet er Fluor. Die Bindung von Fluor schreitet bei 280° fort, bis die Zusammensetzung CF erreicht ist. Wird ein Kupferrohr mit lang ausgebreitetem Norit von außen auf etwa 400° erhitzt, so fängt der Norit an der Eintrittseite für das Fluor zwar auch Feuer, rückwärts gelegene Partien aber binden das durch die Reaktionsprodukte verdünnte Fluor zu CF ;

¹⁾ O. RUFF u. R. KEIM, Z. anorg. u. allg. Chem. 192 (1930), 249.

und dieses wird, sobald beim Herankommen des konzentrierteren Gases der dazwischenliegende, nicht umgesetzte Norit gezündet wird, explosionsartig zersetzt. Es treten in gewissen Zeitabständen heftige Explosionen auf.

Erst oberhalb etwa 450° verläuft die Verbrennung ruhig und vollkommen.

Graphit zündet bei gewöhnlicher Temperatur in Fluor überhaupt nicht, bindet und adsorbiert nur wenig, läßt sich aber bei etwa 420° in CF verwandeln. Bei etwa 500° treten unter ähnlichen Bedingungen wie beim Norit zeitweise heftige Explosionen auf, die bei höherer Temperatur verschwinden. Bei etwa 700° ist auch hier die Fluorierung gleichmäßig und gefahrlos (vgl. Abschn. A).

Die Art und Menge der beim Verbrennen von Norit und Graphit in Fluor gebildeten flüchtigen Fluoride ist abhängig weniger vom kristallinen Ordnungsgrad der beiden Kohlenstoffformen, als von den Arbeitsbedingungen während des Fluorierens. Höhere Temperatur und höhere Fluorkonzentration begünstigen die Bildung niedermolekularer Fluoride, vor allem des CF_4 ; niedrigere Temperatur und Fluorkonzentration führen zu höhermolekularen Fluoriden bis mindestens C_5F_{12} (vgl. Abschn. B).

Das bei etwa 280° aus sauerstofffreiem Norit oder bei etwa 420° aus Graphit erhältliche, graue, mit Wasser nicht mehr benetzbare Reaktionsprodukt der Zusammensetzung CF nennen wir Kohlenstoffmonofluorid, und zwar je nach seiner Herkunft „graphitisches“ oder „noritisches“ Fluorid. Als selbständige chemische Verbindung mit freilich ganz besonderen Eigenschaften ist es durch seine graue Farbe, durch die Konstanz seiner Zusammensetzung (vgl. Abschn. C) trotz der Verschiedenheit von Graphit und Norit und trotz der Verschiedenheit der bei der Herstellung verwendeten Fluorkonzentrationen gekennzeichnet; dann aber auch durch das 100000mal kleinere elektrische Leitvermögen, als es Graphit hat (vgl. Abschn. E) und seinen Charakter als Ionengitter.

Die thermische Zersetzung des Monofluorids zu einem Gemisch von flüchtigen Fluoriden und Kohlenstoff (vgl. Abschn. D) erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Die Zusammensetzung der Gasgemische, wie auch die Beschaffenheit des Kohlenstoffrückstandes hängen von den Versuchsbedingungen ab; sie gestatten Rückschlüsse auf den Verlauf der Zersetzung (vgl. u.).

Das Adsorptionsvermögen des noritischen CF ist dem Norit gegenüber wesentlich geändert. Von Wasser wird das CF nicht benetzt.

Aus alkoholischen Lösungen nimmt CF ebenso wie Norit kein HCl, wohl aber NaOH auf und vermag mit letzterem selbst eine kolloide Lösung von brauner Farbe zu bilden; es hat also saure Eigenschaften. Methylenblau wird von Norit nur wenig, von CF gar nicht adsorbiert; Phenol wird von beiden in sehr kleinem und gleichem Betrag gebunden. Mit dem Einbau der Fluorionen (vgl. u.) ist nicht bloß der „ungesättigte“, die reine Adsorption bedingende Charakter der Kohlenstoffatome geringeren Ordnungsgrades verlorengegangen, sondern anscheinend auch die Kapillarstruktur, welche die „Kapillarkondensation“ veranlaßt (vgl. Abschn. E).

Die röntgenographische Untersuchung bewies, daß die Kristalltracht des Graphits, der geringe Ordnungsgrad des Norits in den CF-Formen weitgehend erhalten sind. In sehr dichter Packung liegen die Fluorbausteine zwischen den ziemlich weit auseinandergedrückten Basisebenen des Graphits (vgl. Abschn. F und unten).

So führen die Beobachtungen über die Geschwindigkeit der Bildung und der Zersetzung des CF, über ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen, über die elektrische Leitfähigkeit und die röntgenographisch feststellbare Struktur etwa zu den folgenden Vorstellungen:

Die auf die Kohlenstoffoberfläche fallenden Fluormoleküle werden bei Zimmertemperatur zu einem Teil vorübergehend von VAN DER WAALS'schen Kräften an der Oberfläche festgehalten, d. h. adsorbiert; zum anderen Teil, soweit sie ausreichend angeregt sind, nach dem Zerfall der Moleküle als Fluorionen von normalen Valenzkräften gebunden. Bei Steigerung der Temperatur wird die Zahl der angeregten Fluormoleküle größer; die Adsorption tritt mehr und mehr gegenüber der Valenzbindung zurück.

Die Einwanderung der Fluorbausteine in das Graphitgitter erfolgt an der bequemst zugänglichen Stelle, nämlich senkrecht zu den Prismenflächen zwischen zwei C-Basisebenen. Die dafür nötige Weitung des Gitters geschieht durch die Wärmebewegung der Basisebenen gegeneinander und wird aufrecht erhalten durch die eingelagerten Fluorionen. Die Weitung und Beweglichkeit der Fluorionen sind bei 420° groß genug, um in verhältnismäßig kurzer Zeit die Sättigung an F' zu ermöglichen, die metallische Bindung im Graphitgitter zu beseitigen und damit die elektrische Leitfähigkeit zu vernichten.

Das Endergebnis der Einwanderung des Fluors in das Graphitgitter vermitteln zwei experimentelle Befunde:

- a) der gemessene Dichtewert $d \geq 2,39$ für das an Fluor gesättigte Gitter und
- b) der röntgenographische Befund, nach welchem die Abstände der Prismenflächen $10\bar{1}0$ und $11\bar{2}0$ die gleichen geblieben sind, während die Reflexion der Basis verschwunden ist. Diese beiden experimentellen Daten lassen folgende Schlüsse zu:

1. Die Konstanz der Prismenabstände legt für das CF-Gitter den Basisflächeninhalt auf $\frac{2,46^2}{2} \cdot \sqrt{3} = 5,24 \text{ \AA}^2$ fest und gestattet, die Volumenzunahme zu berechnen. In Anlehnung an den Elementarbereich des Graphitgitters ergibt sich für 4 CF-Moleküle ein Volumen von $85,5 \text{ \AA}^3$; im Graphitgitter besitzen 4 C-Atome ein Volumen von $35,6 \text{ \AA}^3$. Die Volumenzunahme beträgt somit $49,9 \text{ \AA}^3$ oder 141% des ursprünglichen Graphitvolumens, d. h. für jeden Fluorbaustein $12,5 \text{ \AA}^3$. Vergleicht man mit dieser Zahl die Raumbeanspruchung in dichtester Packung (74% Raumerfüllung) eines Fluorions vom Radius $r = 1,33 \text{ \AA}$ ($V = 9,87 \text{ \AA}^3$) mit $\frac{9,87}{0,740} = 13,3 \text{ \AA}^3$, so liegen beide Zahlen 12,5 und 13,3 in der gleichen Größenordnung und rechtfertigen den Schluß, daß das Fluormolekül sich bei der Bindung an Kohlenstoff in Fluorionen gespalten hat.

2. Die Volumenzunahme gestattet ferner festzustellen, daß der Abstand zweier Kohlenstoffbasisebenen von ursprünglich $3,40 \text{ \AA}$ auf $8,17 \text{ \AA}$ erweitert worden ist.

3. Wegen des unverändert gebliebenen Prismenebenenabstandes kann berechnet werden, um welchen Betrag bei günstigstem Einbau von Fluorionen zwischen den Kohlenstoffebenen diese zu weiten sind, damit es möglich wird, für jeden C-Baustein einen entsprechenden Fluorbaustein einzubauen. Die bereits genannten $5,24 \text{ \AA}^2$ (gleich dem Flächeninhalt eines Kohlenstoffsechsecks) entsprechen zwei C-Bausteinen auf zwei Fluorbausteine für diesen Flächenbereich.

Es ist unmöglich, die Fluorbausteine ähnlich den C-Bausteinen im Graphitgitter in einer parallelen Ebene unterzubringen, da das Fluorion bereits über den Rand eines Sechsecks hinausreicht. Durch Rechnung läßt sich feststellen, daß entsprechend Fig. 1 die Fluorionen gegeneinander um $1,01 \text{ \AA}$ längs der c -Achse (senkrecht zur Basis) versetzt sein müssen und somit zwischen 2 Kohlenstoffebenen 6 getrennte Ebenen mit einem Zwischenraum von je $1,01 \text{ \AA}$ auftreten. Die erste der 6 Fluorebenen liegt $1,46 \text{ \AA}$, die letzte $1,46 + 5 \cdot 1,01 = 6,51 \text{ \AA}$ über der Kohlenstoffausgangsebene. Die nun folgende Kohlenstoff-

ebene ist analog zum ursprünglichen Graphitgitter, parallel zur Ausgangsebene derart verschoben, daß senkrecht über den unbesetzten Sechseckmitten Kohlenstoffbausteine ($r = 0,71$) angeordnet sind.

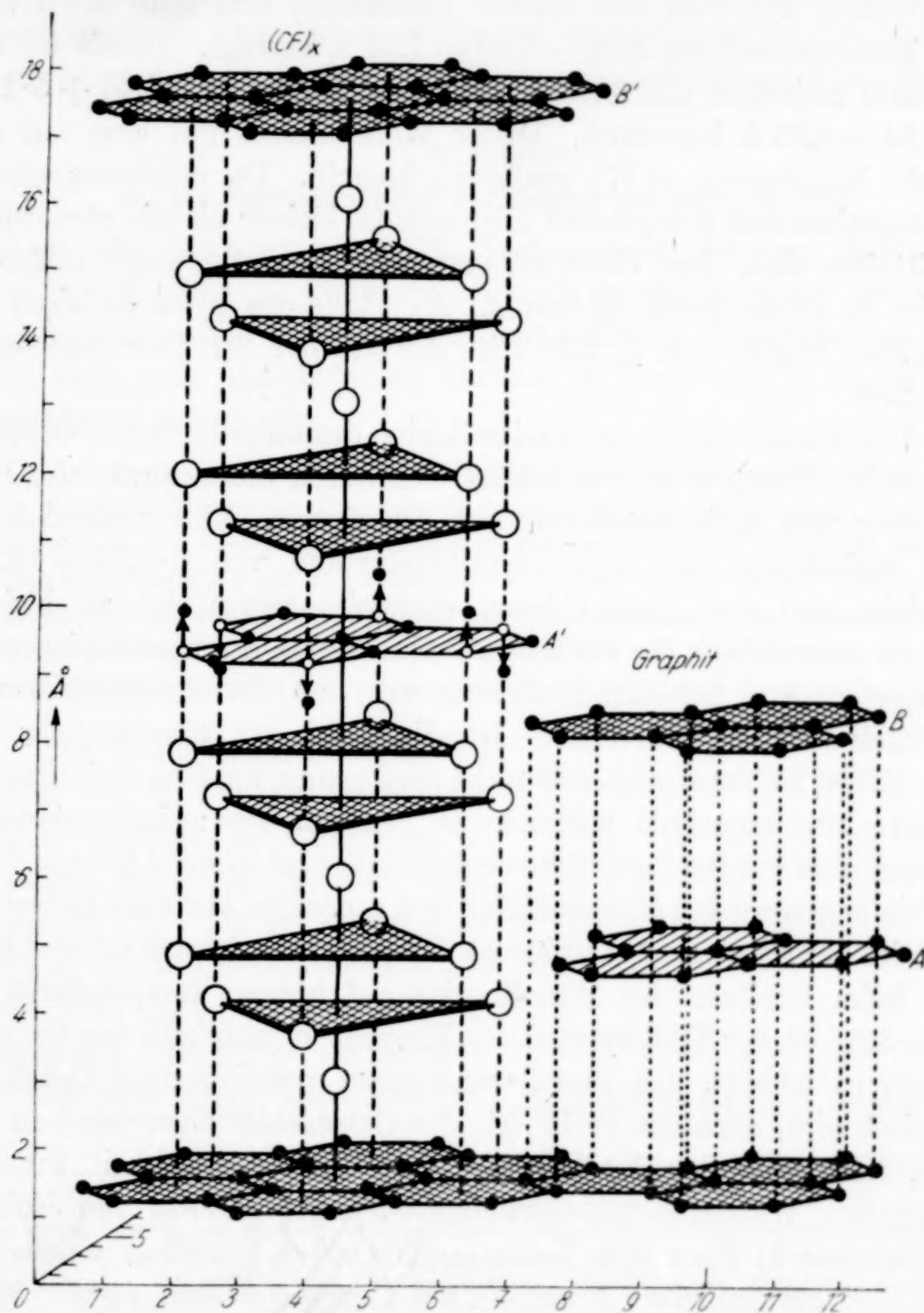


Fig. 1. Maßstäblich nach F. EBERT

Für den Abstand der letzten Fluorebene zur neuen Kohlenstoffebene müßte daher ein Abstand von $1,33 + 0,71 = 2,04 \text{ \AA}$ gegenüber dem ursprünglichen Wert von $1,46$ vermutet werden, wenn nicht, wie es aus Symmetriegründen (vgl. Fig. 1) ersichtlich und nach dem Grundsatz

bestmöglicher Raumerfüllung auch plausibel ist, durch einseitige Anlagerung des Fluorions eine Knickung der zweiten Kohlenstoffebene eintritt. Dieser Betrag läßt sich zu $0,50 \text{ \AA}$ errechnen, so daß die Entfernung zwischen der letzten Fluorebene und dem Mittelwert der Kohlenstoffebene $2,04 - 0,50 = 1,54 \text{ \AA}$ beträgt. Damit ist der Abstand zwischen den beiden Kohlenstoffebenen zu $1,46 + 5 \cdot 1,01 + 1,54 = 8,05 \text{ \AA}$ berechnet. Dieser Wert stimmt mit dem aus der Dichte berechneten (8,17) genügend überein. Da erfahrungsgemäß die experimentell gemessenen Dichtewerte kleiner als die strukturell ermittelten sind, liegt die noch vorhandene unbedeutende Differenz in der zu erwartenden Richtung. An Stelle des pyknometrisch ermittelten Wertes von $\geq 2,39$ tritt der aus der Struktur berechnete von 2,43.

Das Verschwinden der Basisreflexion des ursprünglichen Graphitgitters im Röntgenogramm erklärt sich durch die mehrfache Einlagerung von Zwischenebenen aus Fluorionen. Eine Reflexion an den Basisebenen mit dem Identitätsabstand von $2 \cdot 8,05 = 16,1 \text{ \AA}$ entzieht sich der Beobachtung, einerseits wegen des zu kleinen Ablenkungswinkels, der die Reflexion im DEBYE-SCHERRER-Diagramm in der großen Schleierschwärzung um den Durchstoßpunkt verschwinden läßt; andererseits ist die Zahl der übereinander angeordneten Kohlenstoffebenen nicht groß genug, um eine einigermaßen scharfe Interferenzlinie zustande zu bringen. Die zwischengebauten Fluorebenen werden ihrerseits ebenfalls keine Interferenz liefern, da sie zu den angrenzenden Kohlenstoffebenen ungleiche Abstände haben und auch im Verhältnis zu den Kohlenstoffebenen nur schwach belastet sind.

Beim Erhitzen des Monofluorids auf höhere Temperaturen als etwa 500° ist der Platzwechsel der Fluorionen innerhalb des Graphitgitters so lebhaft, daß diese, wenn unter vermindertem Druck gearbeitet wird, nach der Peripherie der Graphitblättchen wandern und hier, rein nach den Forderungen der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Wanderungsgeschwindigkeit, diejenige Zahl von Kohlenstoffatomen in Form von Kohlenstofffluoriden losreißen, welche mit dem geringstmöglichen Arbeitsaufwand mitgenommen werden kann. Erfolgt die Temperatursteigerung zu rasch, so erreichen die Fluorionen nicht mehr einzeln die Peripherie der Graphitteilchen, sondern bilden infolge stärkerer Anhäufungen an einzelnen Stellen schon im Innern der CF-Kristalle geschlossene Fluoridmoleküle, und zwar vor allem das am leichtesten flüchtige, mit Fluor gesättigte CF_4 . Schon allein aus Platzmangel muß diese Art der Bildung von Fluoriden zu einer

Abhebung von Teilen der Basisebenen führen bzw. eine Zerstäubung des Graphits zu Ruß veranlassen. Beim Norit, in dem die Graphitkristalle, soweit solche überhaupt vorhanden, sehr viel kleiner sind, ist eine gleich große örtliche Häufung von Fluorbausteinen im Inneren nicht möglich. Der Abbau erfolgt im wesentlichen an den Rändern und liefert dementsprechend immer kohlenstoffreichere Fluoride.

Einzelheiten

A. Die Reaktionsfähigkeit von Graphit und Norit mit Fluor

1. Ein Graphit mit 0,45% Aschengehalt und einer Siebfeinheit von 200 Maschen je Quadratcentimeter wurde in einem Quarzrohr vor dem Gebrauch 2 Stunden lang auf 1000° im Hochvakuum erhitzt und nach dem Abkühlen im Vakuum in einem mit Luft gefüllten Exsikkator aufbewahrt.

Arbeitsweise: In einem aus Calciumfluorid gebrannten Schiffchen wurde eine gewogene Menge des Graphits dünn ausgebreitet und in einem von außen heizbaren an den beiden Enden gekühlten Kupferrohr von 35 cm Länge und 2 cm Weite der Wirkung eines Fluorstromes von 15 cm³ in der Minute während einer bestimmten Zeit ausgesetzt. Je nach der Außentemperatur des Heizraumes war, wie die nachstehende Tabelle zeigt, das Ergebnis ein verschiedenes. Es wurde durch einfaches Wiegen der aufgenommenen Fluormengen festgestellt.

Die für 420° gefundenen Zahlen haben wir in dem Diagramm der Fig. 2 vereinigt; sie führen asymptotisch zu einem Endwert von etwa 58,4%. Da bei diesen Versuchen etwas Graphit auch abgebaut wird (vgl. u.), sind die zur Zeichnung der Kurve verwerteten Gewichtszunahmen Minimalwerte.

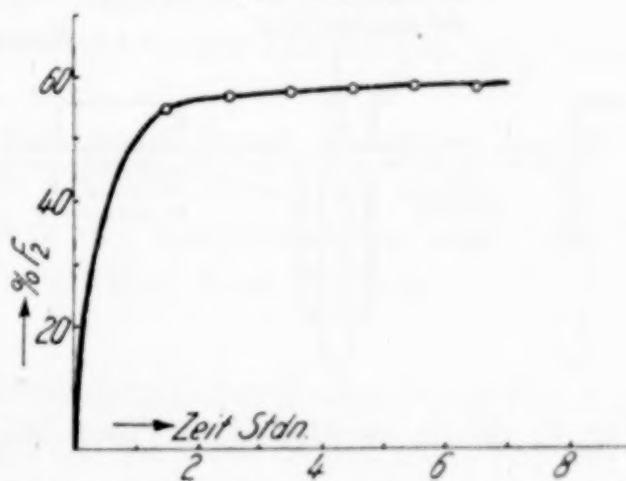


Fig. 2. Aufnahme von F₂ durch Graphit

Tabelle 1
Fluoraufnahme von Graphit

Temp. in ° C	Zeit	Aufgenommene g F ₂ in 100 g Reaktionsprod.	Verhalten des Reaktionsproduktes
20	5 u. 6 Stdn.	etwa 15	Beim Erhitzen keine merkbare Reaktion
360	2 u. 3 „	etwa 15	Ähnlich wie zuvor
420	1½; 2½; 3½; 4½; 5½; 6½ Stdn.	55,0; 56,8; 57,5; 57,9; 58,2; 58,35	Beim Erhitzen starke Gasentwicklung unter Aufglühen und Rußbildung
460	nach 10 Minuten	Explosion; Ruß wird mit Gasen aus dem Rohr ausgeblasen	

Die zeitliche Abhängigkeit des Fluorgehaltes bei 420° in dem Zeitintervall von 1½—6½ Stunden entspricht der Gleichung $\alpha = \ln \left(\frac{t+m}{m} k \right)$ ($\alpha = \% \text{ F}$ im Endprodukt; $t = \text{Zeit des Fluorierens in Stunden}$; $k = -6,0205 \cdot 10^{24}$ und $m = -1,330$).

Der Diffusionswiderstand gleichdicker Schichten wird während dieser Zeit für die eindringenden Fluormoleküle von außen nach innen also kleiner.

Eine geringe Menge Graphit wird, wie schon bemerkt, als „Abbrand“ während des Erhitzens im Fluorstrom abgebaut. Der Abbrand ergreift zunächst die sauerstoffhaltigen Teile der Oberfläche und wird mit dem Fortschritt der Fluorierung kleiner. Er liefert neben CO_2 und COF_2 ein Gemisch von 70—80% CF_4 und 30—20% C_2F_6 usw. und beträgt bei Verwendung von möglichst sauerstofffreiem Fluor und Graphit bis zur Bildung des CF etwa 3%.

2. Der Norit enthielt 1,2% Asche und ließ röntgenographisch Graphitinterferenzen kaum noch erkennen. Er wurde vor dem Ge-

brauch 2 Stunden auf 1000° im Hochvakuum erhitzt und nach dem Abkühlen im Vakuum entweder in einen mit Luft gefüllten Exsikkator gebracht, also nachträglich wieder mit trockner Luft gesättigt, oder aber es geschah das Ausglühen in dem Rohr des

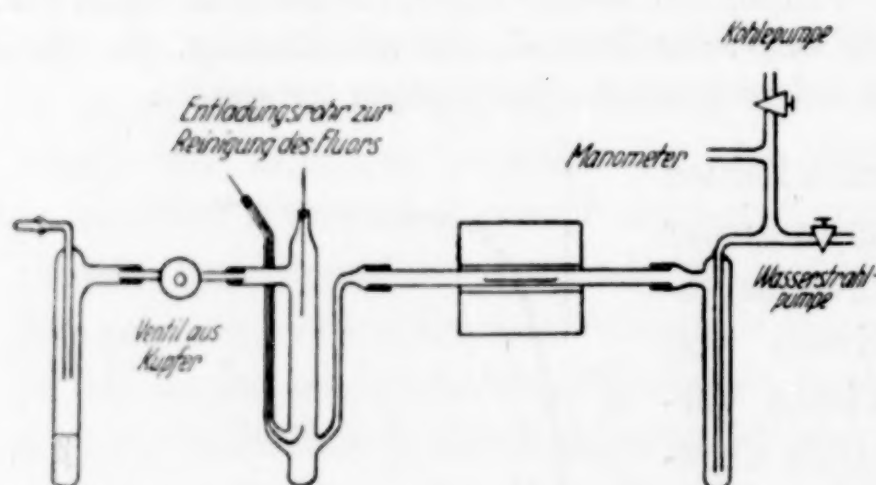


Fig. 3. Norit im O_2 -freiem Fluor bei 25 mm Druck

Apparates der Fig. 3; dann wurde reiner, trockner Stickstoff zugelassen und sofort fluoriert. Für die Versuche mit wasserdampfhaltigem Norit wurden dem Stickstoff entsprechend 12 mm Partialdruck Wasserdampf zugesetzt. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden möglichst in Vorlagen aufgefangen und analysiert.

Apparat vgl. Fig. 3. Der gezeichnete Apparat enthält ein „Entladungsröhre“ zur Befreiung des Fluors von seinem Sauerstoffgehalt¹⁾; es wurde bei den Versuchen mit Fluor von 25 mm Druck bei 280° benutzt. Bei den Versuchen unter höheren Fluordrucken blieb es weg.

¹⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 211 (1933), 204.

Das rohe Fluor wurde in der ersten Vorlage links zunächst „ausgefroren“¹⁾ und trat dann, eventuell durch das Entladungsrohr hindurch, in das kupferne Heizrohr von etwa 100 cm Länge und 20 mm \varnothing ein, in dem sich der Norit in einem Kupfer- oder Flußspatschiffchen befand. An dem Reaktionsrohr war, durch eine dünne Asbestpapierunterlage und eine dicke -auflage isoliert, das Thermoelement angebracht zur Bestimmung der Außentemperatur des Reaktionsraumes. Die Vorlage rechts wurde durch flüssige Luft gekühlt.

Verzeichnis der einzelnen Versuche:

- 20°C a) Lufthaltiger Norit aus dem Exsikkator fängt im Fluorstrom sofort Feuer; etwa 20% fluorhaltiger Rückstand.
b) Sauerstoffhaltiger Norit ebenso.
c) Sauerstofffreier, aber wasserdampfhaltiger Norit ebenso.
d) Ursprünglich sauerstofffreier, aber unvollständig fluorierter und dann wieder mit Luft in Berührung gebrachter Norit ebenso.
e) Sauerstoff- und wasserdampffreier Norit zündet nicht, liefert in 1½ Stunden aber ein Reaktionsprodukt mit 30,1% Fluor. 10,8% dieses Fluors werden durch Jodwasserstoffsäure umgesetzt; rund 20% bleiben gebunden.
- 210°C Norit wie zuvor bindet Fluor in ruhiger Reaktion; im Endprodukt nach 1½ Stunden 37,7% Fluor; davon 5,2% durch Jodwasserstoffsäure entfernbar.
- 280°C Wie zuvor, Endgehalt an Fluor 46,7%. An Jodwasserstoffsäure wird nichts mehr abgegeben.
- 320°C Wie zuvor, nach 5 Minuten heftige Explosion.
- 280°C Norit wie zuvor; Fluordruck im Reaktionsrohr 25 mm. (O₂-freies Fluor.)
a) Nach 3 Stunden 55,6% Fluor (bestimmt durch Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Natrium im Eisenröhrchen; vgl. unten).
b) Nach 4 Stunden 57,3% Fluor wie zuvor; entsprechend C : F = 1,18 : 1. Jodwasserstoffsäure ist *a* und *b* gegenüber ohne Wirkung.
- 400°C Zeitweise heftiges Verpuffen.

Die Versuche zeigen, welche außerordentliche Bedeutung für die Reaktionsfähigkeit des Norits sein Gehalt an Sauerstoff und Wasserdampf hat. Das CF wird am besten aus vollkommen entgastem Norit unter vermindertem Druck (etwa 25 mm) und bei nicht wesentlich über 280° hinausgehender Temperatur mit sauerstofffreiem Fluor gewonnen. [Graphit ist sehr viel weniger empfindlich. Trotzdem ist auch dessen Sauerstoffgehalt für die Reaktionsfähigkeit bedeutungs-

¹⁾ In dem unten eben in flüssige Luft tauchenden Rohr sammeln sich kleine Mengen CO₂, O₃, CF₄ und C₂F₆, SO₂F₂ [vgl. hierzu O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 49], Chlor und Chloroxyde, neben einem noch unbekannten, ein farbloses Gas liefernden Stoff (vielleicht HOF), der ebenso wie die Chloroxyde bei höherer Temperatur zerfällt. Beim Auftauen wird die Vorlage häufig unter starker Explosion zertrümmert. Die Vorlage ist aus diesem Grund sehr vorsichtig zu behandeln.

voll; dies beweist das Auftreten von CO_2 bzw. wohl auch COF_2 besonders am Anfang seiner Reaktion mit Fluor.]

B. Die gasförmigen Produkte der Fluorierung

Aller Sauerstoff, der im Graphit und Norit als Oberflächenoxyd oder Wasserdampf enthalten ist, oder mit dem Fluor eingeführt wird, erscheint in den Reaktionsprodukten als CO_2 oder COF_2 . Das COF_2 ist ein durch Wasser leicht hydrolysierbares, Quarzglas besonders bei höherer Temperatur angreifendes Gas; es veranlaßt deshalb beim Durchgang durch die Glasgeräte stets die Bildung von SiF_4 .¹⁾

Arbeitsweise: Die beim Fluorieren von Graphit und Norit gesammelten Gase werden zunächst durch Abpumpen bei der Temperatur der flüssigen Luft von Fluor befreit, dann in einen größeren Kolben mit Hahn gebracht, hier zur Entfernung von CO_2 , COF_2 und SiF_4 mit 2 n-NaOH geschüttelt, wieder verdichtet und nun aus einem Kupferblock bei verschiedenen Temperaturen und Drucken fraktioniert.

Die Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte in Volumprozenten zeigt die nachstehende Tabelle 2.

Tabelle 2
Zusammensetzung der gasförmigen Reaktionsprodukte in Vol.-%

Kohlenstoffform	CF_4	$\text{C}_2\text{F}_6/\text{C}_3\text{F}_8$		C_2F_4	Höhermolekulares ²⁾ Fluorid
Graphit, lufthaltig, 700 ⁰³⁾ . .	88,9	7,1	2,5	nicht best.	1,5
Norit, lufthaltig, 400 ⁰⁴⁾ . . .	84,2	8,3	2,1	„ „	5,4
Norit, lufthaltig, 700 ⁰³⁾ . . .	90,0	7,1	1,5	„ „	0,9

Der Gehalt an höheren Kohlenstofffluoriden wird bei höherer Reaktionstemperatur also kleiner. Der geringfügige Unterschied in der Zusammensetzung der Gase aus Norit und aus Graphit (bei 700⁰) dürfte durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit des Norits und in der Folge davon auch die höhere Verbrennungstemperatur im Innern (trotz gleicher Temperatur des Reaktionsraumes) veranlaßt sein, weniger durch die Verschiedenheiten des Ordnungsgrades ihrer Kohlenstoffatome.

¹⁾ O. RUFF u. G. MILTSCHITZKY, noch nicht veröffentlicht.

²⁾ Die höher molekularen Fluoride haben wir als eine bei Zimmertemperatur ölige Flüssigkeit erhalten und deren Menge der Übersichtlichkeit halber für den Gaszustand hier so umgerechnet, als ob das Öl einheitlich aus der Verbindung C_4F_{10} bestünde (vgl. unten).

³⁾ Ruhiger Reaktionsverlauf.

⁴⁾ Zeitweilig heftiges Verpuffen, verbunden mit erheblichen Verlusten an Norit.

C. Die Analyse des Kohlenstoffmonofluorids

Versuche, die Analyse auf die thermische Zersetzung des CF (vgl. u.) zu gründen, bei der der gesamte Fluorgehalt in Form von gasförmigen Fluoriden freigemacht wird, scheiterten an der Schwierigkeit einer genauen Bestimmung des Fluorgehalts der Restgase.

Eine gewogene Menge CF wurde in einem Nickelschiffchen im Quarzrohr langsam im Hochvakuum auf 1000° erhitzt und 1 Stunde lang gehalten. Die entweichenden Gase wurden in flüssiger Luft kondensiert. Der zurückbleibende Graphit wurde mit Na_2O_2 vermengt, das Gemisch langsam geschmolzen und die erkaltete Schmelze in H_2O gelöst; in der Lösung konnte mit Lanthanacetat kein F' mehr gefällt werden. Die Gase wurden im evakuierten Quarzrohr, in dem sich ein mit völlig entgastem Natrium gefülltes Eisenschiffchen befand, durch Erhitzen zersetzt. Es bildeten sich $\text{NaF} + \text{Kohlenstoff}$. Das überschüssige Natrium wurde mit Alkohol zersetzt, das NaF durch Zugabe von Wasser gelöst und die Lösung vom Kohlenstoff abfiltriert. In der Lösung wurde das Fluor durch Fällung als PbClF bestimmt. Die gefundenen Werte schwankten untereinander sehr stark und waren um etwa 10% niedriger als die durch Gewichtszunahme beim Fluorieren ermittelten Mindestwerte. Den Fehler fanden wir in der unvollständigen Zersetzung der Gase mit Natrium; hierbei blieb immer ein kleiner Restdruck von etwa 10 mm Hg übrig, der bei der Einwaage nicht in Rechnung gesetzt werden konnte, weil uns der Fluorgehalt dieses Restgases unbekannt war.

Nach weiteren vergeblichen Versuchen, das Fluorid in einem Gemisch von Na_2O_2 und NaOH zu verbrennen, fanden wir den folgenden Weg:

Das Fluorid wurde auf den Grund eines einseitig zugeschweißten, 12 cm langen Eisenröhrchens von 10 mm \varnothing gebracht; davor legten wir in einem Abstand von etwa 2 cm eine Kugel metallischen Natriums. Nun wurde die noch offene Seite zugeschweißt, während die Substanz und das Natrium durch starkes Kühlen mit Eis vor zu früher Zersetzung bewahrt wurden.

Das geschlossene Röhrchen wurde 10 Minuten lang in seiner ganzen Länge auf $800\text{--}900^{\circ}$ gehalten. Nach dem Erkalten wurde das Röhrchen in der Mitte angefeilt und aufgebrochen; seine Teile kamen in Alkohol zur Lösung des überschüssigen Natriums und wurden dann mit Wasser ausgelaugt. Von der Lösung wurden der Kohlenstoff und etwas Eisen abfiltriert; aus der Lösung wurde das F' als PbClF gefällt.

Angewandt: 0,0585 g Substanz; gef. 0,4807 g PbClF entspr. 59,3% F; ber. für CF: 61,3% F.

Auf die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes mußten wir verzichten, da wir über ein zuverlässiges Verfahren nicht verfügten. Die gefundene Zahl für Fluor liefert das Atomverhältnis $\text{C}:\text{F} = 1,085:1$.

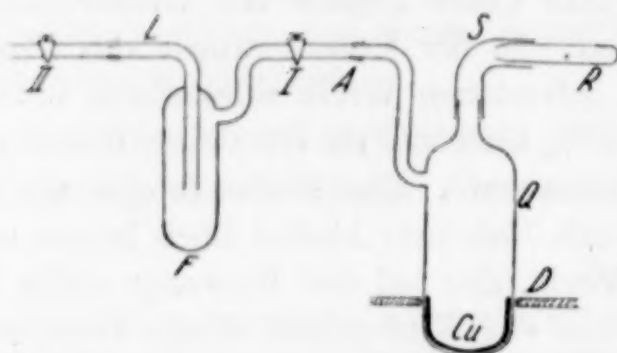
D. Die thermische Zersetzung des graphitischen und noritischen Fluorids

Der Verlauf der Zersetzung des CF ist, besonders beim graphitischen Fluorid, stark abhängig von den Versuchsbedingungen. Er liefert andere Produkte unter vermindertem Druck und bei tieferer Temperatur als bei explosionsartigem Verlauf — andere auch wieder bei Verwendung von noritischem Fluorid.

1. Die explosionsartige Zersetzung des graphitischen Fluorids

Ihre Produkte lassen sich in dem in Fig. 4 gezeichneten Apparat fassen:

In dem Quarzgefäß *Q* von etwa 30 mm Φ und 100 mm Länge befindet sich ein möglichst gut anschließender kupferner Einsatz von etwa 3 cm Höhe. Oben



ist *Q* einerseits durch einen Gummischlauch mit dem horizontal liegenden Glasrohr *R* verbunden, in dem sich das CF befindet, andererseits mit dem Gasableitungsrrohr *A* und einer Vorlage *F*, die in flüssiger Luft gekühlt wird und durch Hahn *II* mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht.

Fig. 4. Zur Zersetzung des CF

Der Apparat wird ausgepumpt und bis zu 1 Atm. Druck mit N_2 gefüllt;

dann wird von unten her über *Q* die Asbestpappe *D* geschoben und der Boden von *Q* mit einem Gasgebläse bis zur Hellrotglut erhitzt. Nun wird das CF durch Heben von *R* portionsweise eingestreut; es zersetzt sich sofort unter Aufglühen, Verpuffen und Bildung von Ruß. Die Gase ziehen nach *F* und werden hier verdichtet. Zum Schluß werden durch abwechselndes Öffnen und Schließen der Hähne *II* und *I* auch die in *Q* noch verbliebenen Gase verlustlos nach *F* gezogen und verdichtet.

Die in *F* kondensierten Gase werden durch ein Kältebad auf -110° gebracht und die bei dieser Temperatur flüchtigen Anteile bis zu einem Druck von < 1 mm in ein zweites Gefäß, das mit flüssiger Luft gekühlt ist, gezogen. Das übergegangene Gas wird bei Zimmertemperatur nacheinander mit Wasser, 2 n-NaOH und Bromwasser geschüttelt. Nach jedem Durchschütteln wird das Gas in einem mit flüssiger Luft gekühlten Glasgefäß wieder verdichtet. Darauf wird die flüssige Luft durch ein Kältebad von -110° ersetzt und das Gas wieder abgezogen. So wird das Gas immer wieder von Wasser befreit und sein Volumen einwandfrei ermittelt. Die beobachteten Volumdifferenzen ergeben die Gasmenge, welche von H_2O , 2 n-NaOH und Br-Wasser absorbiert worden sind, d. h. von SiF_4 , CO_2 und den ungesättigten Kohlenstofffluoriden. Die Zusammensetzung des übrig gebliebenen Gemisches an gesättigten Fluoriden ergibt sich aus dessen Dichte bzw. Molekulargewicht.

Wir gewannen aus 0,500 g CF: a) bei -110° nicht verflüchtigt: nichts; b) bei -110° verflüchtigt: $59,4 \text{ cm}^3$ Gas, davon $5,7 \text{ cm}^3 CO_2$,

12,1 cm³ C₂F₆ und 41,6 cm³ CF₄. Der kohlige Rückstand ist feinstes Ruß. Die mittlere Zusammensetzung des Gasgemisches entspricht also etwa dem Atomverhältnis CF_{3,67}, wenn angenommen wird, daß die 5,7 cm³ CO₂ ursprünglich CF₄ gewesen sind.

2. Die Zersetzung des graphitischen Fluorids im Hochvakuum

Auch diese Art der Zersetzung kann in dem eben beschriebenen Apparat ausgeführt werden; nur wird bei *L* ein Manometer eingeschaltet und *Q* in doppelter Länge gebraucht. Auch wird *Q* in einem kleinen elektrischen Öfchen erst dann langsam erhitzt, wenn die Substanz in den kalten Kupfereinsatz eingeschüttet, der Apparat vollkommen evakuiert, der Hahn *II* geschlossen und *F* in flüssiger Luft gekühlt worden ist. Die Gasentwicklung beginnt sehr langsam gegen 300° und ist zwischen 500 und 600° am heftigsten. Schließlich entsteht auch eine sehr kleine Menge unkondensierbaren Gases (CO), bis etwa 3 mm Druck erreicht sind —; bei 1000° wurde die Temperatur 1 Stunde gehalten.

Der Rückstand ist reiner Graphit, wie sich röntgenographisch leicht feststellen läßt.

Die Analyse der Gase ergab aus 0,5870 g CF:

a) bei — 110° nicht verflüchtigt 0,1072 g = 18,2% der Einwaage; das Molekulargewicht des hiervon bei Zimmertemperatur gasförmigen Anteils war 288 entsprechend etwa 8,3 cm³ C₅F₁₂ oder ähnlichen Fluoriden.

b) bei — 110° verflüchtigt: 44,3 cm³ Gas, davon 9,1 cm³ SiF₄, 5,2 cm³ CO₂, 4,4 cm³ C₂F₄, 17,4 cm³ C₂F₆ und 8,2 cm³ CF₄. Die mittlere Zusammensetzung der Gase entspricht also etwa dem Atomverhältnis CF_{2,81}, wenn an Stelle des SiF₄ ein gleicher Betrag CF₄ in Rechnung gestellt wird, während die kleine Menge CO (entsprechend 3 mm Druck) und 5,2 cm³ CO₂ unberücksichtigt bleiben.

3. Die Zersetzung des noritischen Fluorids

Das Verhalten dieses Fluorids ist beim Erhitzen insofern verschieden, als es, im Reagenzglas erhitzt, nicht explosionsartig, sondern mit kleinen Verpuffungen und ohne Rußentwicklung zerfällt. Wir haben das Fluorid nur im Hochvakuum zersetzt und aus 0,400 g CF erhalten:

a) bei — 110° nicht flüchtiges Fluorid: 0,0734 g entsprechend etwa 5,7 cm³ C₅F₁₂.

b) bei -110° flüchtige Gase $38,6 \text{ cm}^3$, davon $16,7 \text{ cm}^3 \text{ SiF}_4$, $13,2 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$, $3,6 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{F}_4$ und $5,1 \text{ cm}^3 \text{ CF}_4$, C_2F_6 und C_3F_8 mit Mol.-Gewicht 149.

Die mittlere Zusammensetzung dieser Gase entspricht etwa dem Atomverhältnis $\text{CF}_{<2,78}$, wenn für die $16,7 \text{ cm}^3 \text{ SiF}_4$ die gleiche Menge CF_4 eingestellt wird und die gefundene CO_2 -Menge unberücksichtigt bleibt. — Die Fluorzahl des Atomverhältnisses ist vielleicht noch etwas zu hoch; denn in den Ableitungsrohren des Glühraumes hatte sich braunes Destillat niedergeschlagen, löslich in Aceton und Benzol und beim Erhitzen nach Fluorwasserstoff riechend. In der Nähe der heißen Zone waren auch leichte, schwarze Flitter entstanden, die gegen Alkali und Mineralsäuren beständig waren und an der Luft beim Erhitzen unter lebhafter Lichtentwicklung verbrannten.

Der Rückstand sah dem Norit wieder ähnlich, erwies sich aber bei der röntgenographischen Untersuchung und bei der Ermittlung seiner spezifischen Leitfähigkeit schon als stark graphitisch (vgl. Abschn. F).

Die thermische Zersetzung von graphitischem CF liefert also bei höherer Temperatur und entsprechend explosionsartigem Verlauf ein CF_4 -reiches Gasmisch mit dem mittleren Atomverhältnis $\text{CF}_{3,67}$ und hinterläßt einen Ruß von geringem kristallinen Ordnungsgrad. Bei niederstmöglicher Temperatur bzw. im Hochvakuum gibt dasselbe CF verhältnismäßig wenig CF_4 , dafür erhebliche Mengen höherer Fluoride, deren höchste noch über C_5F_{12} hinausgehen, entsprechend dem mittleren Atomverhältnis $\text{CF}_{2,81}$. Der Rückstand ist reiner Graphit. Zersetzt man bei gleicher Temperatur noritisches CF im Hochvakuum, so bilden sich noch größere Mengen höherer Fluoride, entsprechend dem Atomverhältnis $\text{CF}_{<2,78}$, neben etwas braunem Destillat.

E. Die Eigenschaften des Kohlenstoffmonofluorids CF

Das CF ist, einerlei ob aus Graphit oder Norit gewonnen, grau gefärbt.

Das spezifische Gewicht von graphitischem CF mit einem Fluorgehalt von $59,3\%$ ist **2,39**; dasjenige von reinem CF danach auf Grund der Mischungsregel geschätzt $\sim 2,40$ (röntgenographisch berechnet entsprechend der Einleitung 2,43).

Die Bestimmung geschah in einem an die Hochvakuumapparatur angeschlossenen Pyknometer. Ein seitlich angeschmolzenes Glasrohr endete in einer zugeschmolzenen Kapillare, die in reinstes Xylol tauchte. Nach dem rest-

losen Abpumpen der Luft aus der Apparatur wurde die Kapillare mit einer Pinzette unter Xylol abgebrochen. Das reine Xylol gelangte so in das Pyknometer, ohne daß erst wieder Luft zutreten konnte; auf diese Weise wurde das Anhaften von Luftblasen an dem CF vermieden.

Das CF ist unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, unbenetzbar mit Wasser und wäßrigen Lösungen, benetzbar mit organischen Flüssigkeiten wie Benzol, Aceton, Alkohol, Eisessig usf. Im Hochvakuum erfährt es bei Zimmertemperatur keine Gewichtsveränderung. Wäßrige Säuren und Basen greifen das Fluorid nicht an. Seine völlige Zerstörung ist nur möglich durch Erhitzen, Aufschluß mit oxydierenden Schmelzen (z. B. $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$) oder mit metallischem Natrium.

Gegen H_2 bei 400° und wäßrige Jodwasserstoffsäure ist es unempfindlich.

Zinkstaub und Eisessig verwandeln das Fluorid zurück in die ursprüngliche Kohlenstoffform, und zwar schneller das aus Norit hergestellte, wie dies die verschiedene Oberflächenentwicklung beider Formen erwarten läßt:

Eine Mischung von 0,5 g CF aus Graphit, 2 g Zinkstaub und 20 g Eisessig — mit weiteren Zusätzen von Zinkstaub nach Bedarf — muß etwa 20 Stunden gekocht werden, bis sich der gebildete Graphit beim Zusammenschmelzen mit Natrium fluorfrei erweist. Eine gleiche Menge CF aus Norit ist unter den gleichen Bedingungen schon nach 6 Stunden fluorfrei.

Aus dem Eisessig läßt sich das F' durch Calciumacetat fällen.

Der trockene Rückstand von der Reduktion aus 0,5 g graphitischem Fluorid gibt beim Ausglühen $8,5 \text{ cm}^3$ in flüssiger Luft unkondensierbares Gas (H_2); der Rückstand von 0,5 g Noritfluorid etwa $2,7 \text{ cm}^3$, aber daneben noch etwa 13 cm^3 eines andern, durch Abkühlen leicht kondensierbaren Gases mit dem Molekulargewicht etwa 76 — d. h. wahrscheinlich Benzol. — Der Rückstand aus graphitischem CF hat, unter 140 Atmosphären zusammengepreßt (vgl. u.), einen spezifischen Widerstand von etwa $1,25 \Omega$ (Graphit $0,03 \Omega$; $\text{CF} > 3000 \Omega$ entsprechend Abschnitt F). Die metallische Bindung ist also wieder vorhanden. — Auch die röntgenographische Untersuchung kennzeichnet den Rückstand als Graphit. Im Gegensatz dazu erweist sich der Rückstand von der Reduktion des noritischen CF fast interferenzlos wie der Ausgangsnorit.

Elektrisches Leitvermögen: Das zu untersuchende Pulver wird in einer dickwandigen, durch ein Stahlrohr gesicherten Porzellanröhre mit 140 Atmosphärendruck zusammengepreßt; Preßstempel und Unterlage aus Stahl dienen als Stromzuführungen. Die Messung

geschieht in der üblichen Brückenschaltung. Des Vergleichs wegen haben wir unter den gleichen Bedingungen auch den Widerstand von unserem Graphit, reinem Norit und solchem Norit bestimmt, der durch Ausglühen von noritischem CF im Hochvakuum gewonnen war.

- a) Spezifischer Widerstand von reinem Norit bei 140 at Preßdruck: 82 Ω .
- b) Derselbe von CF aus Norit oder Graphit: > 3000 Ω .
- c) Derselbe von Glührückstand aus noritischem CF: 0,43 Ω .
- d) Derselbe von Glührückstand aus graphitischem CF: 0,03 Ω .

Der hohe spezifische Widerstand kennzeichnet das Fluorid als chemische Verbindung.

Adsorptionsvermögen für noritisches CF: Es fanden nur absolut alkoholische Lösungen Verwendung, da CF von Wasser nicht benetzt wird.

a) Adsorptionsvermögen gegen HCl: 0,1 g Substanz mit 10 cm³ n/10-HCl 24 Stunden lang bei 25° C geschüttelt, dann zentrifugiert. Gehalt an HCl titrimetrisch bestimmt.

	Endkonzentration (Normalität)	Adsorbierte Menge (Millimole)
Reiner Norit	0,1345	0
Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit . .	0,1345	0

b) Adsorptionsvermögen gegen NaOH: entsprechend a) ausgeführt.

	Endkonzentration (Normalität)	Adsorbierte Menge (Millimole)
Reiner Norit	0,1078	0,195
Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit . .	0,0411 (braune Lösung)	0,862

In konzentrierterer Lösung zerteilt sich das noritische CF kolloid.

c) Adsorptionsvermögen gegen Methylenblau: entsprechend a) ausgeführt. Der Gehalt an Methylenblau wurde kolorimetrisch bestimmt.

	Endkonzentration in mg/cm ³	Adsorbierte Menge in mg
Reiner Norit	0,01	1,90
Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit . .	0,20	0,00
Ausgeglühtes Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit	0,10	1,00
Mit Zn reduz. Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit	0,0002	1,998

d) Adsorptionsvermögen gegen Phenol: entsprechend a) ausgeführt. Der Gehalt an Phenol wurde titrimetrisch ermittelt (vgl. BECKURTS Maßanalyse, 8. Aufl., S. 420).

	Endkonzentration in mg/cm ³	Adsorbierte Menge in mg
Reiner Norit	49,65	1,0
Kohlenstoff-1-fluorid aus Norit . . .	49,65	1,0

Die Adsorptionsversuche sollten eine grobe Orientierung über den Umfang der Änderung des Adsorptionsvermögens des Norits durch den Einbau von Fluorionen ermöglichen und bedürfen natürlich noch der Erweiterung.

Anmerkung. — Adsorptionsvermögen der durch Zersetzen von noritischem CF erhaltenen Kohlenstoffformen für Phenol (aus wäßrigen Lösungen). 0,1 g Substanz wurde 24 Stunden lang bei 25° mit 10 cm³ Lösung geschüttelt, dann zentrifugiert. Der Gehalt an Phenol wurde interferometrisch bestimmt. Ausgangslösung = 50 mg Phenol/cm³.

	Endkonzentration in mg/cm ³	Adsorbierte Menge in mg
Reiner Norit	46,75	32,5
Reduziertes CF von Norit	48,13	18,7
Reduziertes CF von Graphit	48,90	11,0
Ruß aus Graphit	49,06	9,4

F. Röntgenogramme

Das Röntgenogramm des graphitischen CF zeigt nur die Interferenzen der Prismenflächen 10 $\bar{1}$ 0, 11 $\bar{2}$ 0; dasjenige des noritischen CF die gleichen Interferenzen, nur mit entsprechender Kornverkleinerung. Hier wie dort fehlen die Interferenzen der Basisebenen.

Halb fluoriertes graphitisches CF mit 32% F liefert dasselbe Bild. Die Interferenzen der Basisebenen sind in der Schleierschwärzung fast verschwunden. Eine selbständige Zwischenstufe der Fluorierung oder eine allmähliche Weitung des Abstandes der Basisebenen sind also nicht vorhanden.

Der Ruß von der raschen Zersetzung des graphitischen CF zeigt die Basisinterferenzen eben noch angedeutet; dagegen liefert der Hochvakuumrückstand von demselben CF alle graphitischen Interferenzen; der letztere besteht somit aus Graphit.

Zusammenfassung

Fluor bildet bei nicht zu hoher Temperatur mit Kohlenstoff eines jeden Ordnungsgrades eine feste Valenzverbindung der Grenzzusammensetzung CF; sie wird durch Sättigen z. B. sauerstofffreien Norits bei 280° mit Fluor von 25 mm Druck und von Graphit bei 420° mit Fluor unter 760 mm Druck erhalten. In der Verbindung sind zwischen die Basisebenen des Graphits auf je zwei C-Atome zwei Fluorionen eingebaut. Die Struktur, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Fluorids werden mitgeteilt. Bei höheren Temperaturen entstehen aus Norit und Graphit, und natürlich auch CF, gasförmige C-Fluoride. Ihre Bildungsweise wird klargestellt, ihre Zusammensetzung in Abhängigkeit von den Bildungsbedingungen ermittelt.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1933.

Die Zusammensetzung und Bildungswärme der aus Norit und aus SiC gebildeten Kohlenstofffluoridgemische

(Zugleich zur Kenntnis der Bildungswärmen von CF_4 und SiC)

Von OTTO RUFF und OTTO BRETSCHNEIDER

Ebenso wie das Verhalten von Norit und Graphit gegen Fluor haben wir auch dasjenige von SiC gegen Fluor untersucht in der Erwartung, daß SiC besonders große Mengen höherer Kohlenstofffluoride liefern müßte, in Anbetracht der größeren Verwandtschaft des Siliciums zu Fluor und in der Folge davon wohl auch größeren Reaktionsgeschwindigkeit des Siliciums gegenüber der des Kohlenstoffs. Wir haben uns nicht getäuscht.

Die Untersuchung hatte insofern noch ein besonderes Interesse, als vor kurzem die Bildungswärme des CF_4 und des SiC aus den Verbrennungswärmen des Norits, Siliciumcarbids und Siliciums in Fluor zu ~ 162 Cal und ~ 31 Cal bestimmt worden ist¹⁾ — für das CF_4 unter der Voraussetzung, daß Norit zu praktisch reinem CF_4 verbrenne, und für das SiC unter der weiteren, daß mindestens die Zusammensetzung der aus Norit und aus SiC entstehenden Kohlenstofffluoridgemische praktisch identisch sei. Beide Voraussetzungen treffen leider nicht zu.

Die Zusammensetzung eines Kohlenstofffluoridgemisches aus Norit zeigen die 1. und die 2. Spalte der Tabelle 1; diejenige eines solchen aus SiC die 1. und 2. Spalte von Tabelle 2. Die gebildeten Gase sind wenig einheitlich; der Unterschied ihrer Zusammensetzung ist erheblich. Norit liefert neben CF_4 etwa 14% höhere Kohlenstofffluoride, Siliciumcarbid etwa 43%. Siliciumcarbid ist für die Gewinnung größerer Mengen höher molekularer Fluoride also ganz besonders geeignet.

Aus der Gaszusammensetzung ließe sich entsprechend den Zahlen der 3.—5. Spalte und den weiteren Vermerken zu Tabelle 1 der wahre Wert der Bildungswärme des CF_4 zu etwa 183,5 Cal errechnen, wenn

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. R. SCHÜTTE, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 222.

Tabelle 1
Norit

Gas	Vol.-%	g C	Auftretende Wärme in Cal	Bildungswärme in Cal
CF ₄	86,5	0,0464	$\frac{46,4}{12} \cdot x$	183,5
C ₂ F ₆	6,5	0,0070	$\frac{7,0}{24} \cdot (2x - 107)^1$	260,0
C ₃ F ₈	2,5	0,0040	$\frac{4,0}{36} \cdot (3x - 214)$	336,5
C ₄ F ₁₀ ²⁾	4,5	0,0096	$\frac{9,6}{48} \cdot (4x - 321)$	413,0
Summe:		0,0670	5,587 x - 119	(gef. 162,0 für 12 g C).

Also: $\frac{5,587 x - 119}{67} = \frac{162}{12}$ und $x = 183,5$, d. h. Bildungswärme des CF₄ = 183,5 Cal.

Tabelle 2
Siliciumcarbid

Gas	Vol.-%	g C	Auftretende Wärme in Cal
CF ₄	57,2	0,0306	468
C ₂ F ₆	20,9	0,0224	243
C ₃ F ₈	21,9	nicht bestimmt	
C ₄ F ₁₀ ²⁾		0,0470	405

Also: 12 g C (in 1 Mol SiC) = **134 Cal** anstatt 162 Cal.³⁾

wirklich 12 g Noritkohle mit einer Wärmeentwicklung von 162 Cal zu dem Gasmisch der Tabelle 1 verbrannt worden wären. Dies ist aber nicht der Fall. An der Luft geglühter und mit Luft wieder in Berührung gekommener Norit enthält immer Oberflächenoxyde; außerdem hinterläßt er beim Verbrennen etwa 20% eines 30–50% Fluor enthaltenden Rückstandes. Diesen Rückstand kann man nicht, wie geschehen, als unverbrannten Norit von der Einwaage in Abzug bringen. Zudem stammt ein Teil der festgestellten Reaktionswärme von dessen Fluorierung.

Die Fehler können sich weitgehend kompensieren. Inwieweit dies der Fall ist, vermögen wir nicht zu übersehen.

¹⁾ Zur Berechnung der Bildungswärmen der höheren Kohlenstofffluoride haben wir den von W. BOCKEMÜLLER berechneten Wert von 107 Cal für die Fluorierung einer C–C-Bindung in die Rechnung eingeführt (Lieb. Ann. 506, 20).

²⁾ C₄F₁₀ ist die Mindestmolekulargröße der hier in Frage kommenden höheren Kohlenstofffluoride.

³⁾ Vgl. Anmerkung 1 S. 19.

Natürlich ist unter diesen Umständen auch eine Berechnung der Bildungswärme des SiC nicht möglich — um so weniger, als der im SiC enthaltene Kohlenstoff bei der Verbrennung in Fluor nach unserer Tabelle 2, Spalte 3/4, nur etwa 134 Cal liefert an Stelle der 162 des Norits.

Einzelheiten: Die Verbrennung des Norits im Fluorstrom haben wir in enger Anlehnung an die von H. v. WARTENBERG und R. SCHÜTTE beschriebene Arbeitsweise durchgeführt. Der Norit wurde vor dem Versuch ausgeglüht und in einem CaF_2 -Schiffchen im Kupferrohr, das vorher mit Stickstoff gefüllt war, einem möglichst O_2 -freien Fluorstrom von $15 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ ausgesetzt. Das Fluor wurde aus einer KHF_2 -Schmelze entwickelt, dann durch Ausfrieren von HF, CO_2 usw. gereinigt und vor dem Beginn des Fluorierens 1,5 Stunden lang in den Abzug gelassen. Das Kupferrohr wurde von außen nicht geheizt; es hinterblieben etwa 20% von dem fluorhaltigen Rückstand. Die abziehenden Gase wurden in einer Gasfalle, die mit flüssiger Luft gekühlt war, verdichtet und, wie in der vorausgehenden Arbeit beschrieben, analysiert. Die Verbrennung des Siliciumcarbids im Fluorstrom gelang ohne äußere Wärmezufuhr, wenn dem SiC elementares, fein gepulvertes Silicium zugesetzt wurde.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Dezember 1933.

Aktive Oxyde. LXXII.¹⁾**Beitrag zur Frage nach dem Verlauf von Reaktionen
im festen Zustande**

Nach Versuchen von EMIL ROSENKRANZ, BÉLA STEINER und
HERBERT KITTEL mitgeteilt von GUSTAV F. HÜTTIG

Mit 2 Figuren im Text

I. Fragestellung

W. JANDER und Mitarbeiter haben, gestützt auf eigene und fremde²⁾ Beobachtungen, kürzlich³⁾ eine wesentliche Erweiterung ihrer Theorie über den Verlauf von Reaktionen im festen Zustande gebracht. Ergänzt man die dort angegebene Reihe von Zwischenzuständen, welche im Verlaufe der Reaktion durchschritten werden, mit der Beobachtung, derzufolge das kristallisierte Endprodukt aus dem mit Gitterfehlern behafteten Zustand allmählich entsteht⁴⁾, so ist der Reaktionsverlauf durch folgende Zwischenstufen gekennzeichnet: Reaktionsgemisch \rightarrow Zwischenverbindungen an den Phasengrenzflächen \rightarrow amorphe oder pseudomorphe Reaktionshaut \rightarrow fehlerhaft kristallisiertes Reaktionsprodukt \rightarrow gesunde Kristallaggregate des Reaktionsproduktes. Ein solches, auf verschiedenartiger experimenteller Grundlage bewiesenes Verhalten läßt es nicht nur verstehen, daß die Aktivitätsäußerungen, als Katalysatoren, Sorptiva und in bezug auf das magnetische Verhalten u. a. bei den Zwischenzuständen höhere Werte als bei den Ausgangs- und Endprodukten erreichen, sondern es wird auch verständlich, daß die Maxima dieser verschiedenartigen Aktivitätsäußerungen auch bei verschiedenen Zwischenzuständen liegen. Während bei einer Ver-

¹⁾ 71. Mitteilung: S. ŠKRAMOVSKÝ, R. FORSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. phys. Chem., zur Zeit im Druck befindlich. — 69. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Gazz. chim. Ital. **63** (1933), 833. — 68. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. SCHMEISER, Koll.-Ztschr. **65** (1933), 77.

²⁾ Z. B. G. TAMMANN, HEDVALL, FISCHBECK, WEYER, HILD, A. KRAUSE, ARCHAROW, G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL u. a.

³⁾ W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 55.

⁴⁾ H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 31.

suchsreihe über die Bildung des Zinkchromits aus ZnO und Cr_2O_3 das Maximum der katalytischen Wirksamkeit in bezug auf den Methanolzerfall schon bei dem auf 300° vorerhitzten Reaktionsgemisch erreicht wurde¹⁾, zeigt die magnetische Suszeptibilität bei der gleichen Versuchsreihe erst das Maximum bei dem auf 400° vorerhitzten Reaktionsgemisch, während JANDER und SCHEELE bei dem analogen Versuch²⁾ das Maximum der Sorptionsfähigkeit gegenüber Farbstoffen erst bei dem bis etwa 575° vorerhitzten Präparat fanden. Da die magnetischen Messungen die Gesamtheit aller vorhandenen Moleküle erfassen, die Sorptionseigenschaften hingegen nur von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig sind und die katalytische Aktivität nur von einzelnen „aktiven Stellen“ in der Oberfläche abhängig sein dürfte, so werden durch diese drei Methoden nicht die ganz gleichen Vorgänge beschrieben und es kann auch nicht erwartet werden, daß die hierbei festgestellten Maxima der Aktivitätsäußerungen im gleichen Zeitpunkt des Reaktionsverlaufes durchschritten werden. Da die katalytische Aktivität zeitlich zu allererst ihr Maximum erreicht, da andererseits angenommen werden muß, daß die in den Phasengrenzflächen auftretenden „Zwitterverbindungen“ den ersten Teil des Reaktionsverlaufes darstellen, so ist es naheliegend, die Ursache der katalytischen Aktivität vorwiegend in der Anwesenheit solcher (den Gasen möglichst leicht zugänglicher) Zwitterverbindungen zu suchen. Dies würde im Einklang mit anderen Vorstellungen über die katalytische und sonstige Aktivität der in den Phasengrenzflächen liegenden Moleküle stehen.³⁾

Die Geschwindigkeit des Überganges von den Ausgangsstoffen zu dem endgültigen Reaktionsprodukt wird unter anderem bestimmt durch die Aktivierungsenergie, das ist einem Energieberg, der während des Reaktionsverlaufes überschritten werden muß. Von besonderem Interesse wäre die Frage, inwieweit die hier gekennzeichneten Zwischenformen einzelne Stufen bei der Überschreitung dieses Energieberges

¹⁾ G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 446 (Fig. 1).

²⁾ W. JANDER u. W. SCHEELE, l. c., S. 60, Fig. 3. Der Vergleich dieser Versuche mit den unsrigen kann natürlich bestenfalls nur ein qualitativer sein, da es sich um Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit handelt, welche abhängig sind von der Korngröße, Packungsdichte u. a.

³⁾ Vgl. z. B. G. F. HÜTTIG, Z. Elektrochem. **37** (1931), 631; G. F. HÜTTIG u. F. KÖLBL, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 300 (Abschnitt 7). — Über Beziehungen zwischen katalytischer Wirksamkeit und magnetischer Suszeptibilität vgl. H. S. TAYLOR u. H. DIAMOND, Journ. Am. chem. Soc. **55** (1933), 2613.

darstellen und, inwieweit es thermodynamisch möglich ist, in dem zum Energiegipfel führenden Anstieg dauerhafte Zwischenformen zu erhalten.

Im nachfolgenden wird der Verlauf der Reaktion $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$ durch Untersuchungen der katalytischen Wirksamkeit der Zwischenstufen verfolgt. Die katalysierte Reaktion war die Bildung von Kohlendioxyd aus Kohlenmonoxyd und Sauerstoff; wegen ihres einsinnigen Verlaufes haben wir sie den in einem Methanolzerfall bestehenden Reaktionen vorgezogen. Die Ergebnisse dieser Versuche werden mit den schon früher¹⁾ veröffentlichten Untersuchungsergebnissen der magnetischen Eigenschaften der gleichen Präparate verglichen.

2. Die Veränderungen der katalytischen Wirksamkeiten während des Überganges eines Gemisches von Magnesiumoxyd und Eisenoxyd in den Magnesiumferrit

Die hier untersuchten Präparate (1 MgO : 1 Fe_2O_3) sind in jeder Beziehung identisch mit den bei KITTEL und HÜTTIG¹⁾ (S. 210f.) beschriebenen Präparaten. Durch die Substanz (Einwaage = 2,5 g, ohne irgendwelche weitere Vorbehandlung), welche sich in einem vertikalen, auf 400° angeheizten Rohr befand, strömte mit konstanter Geschwindigkeit ein gereinigtes und getrocknetes Gemisch von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff (2 CO : 1 O_2) hindurch. Die Größe des Umsatzes wurde durch analytische Bestimmungen der in

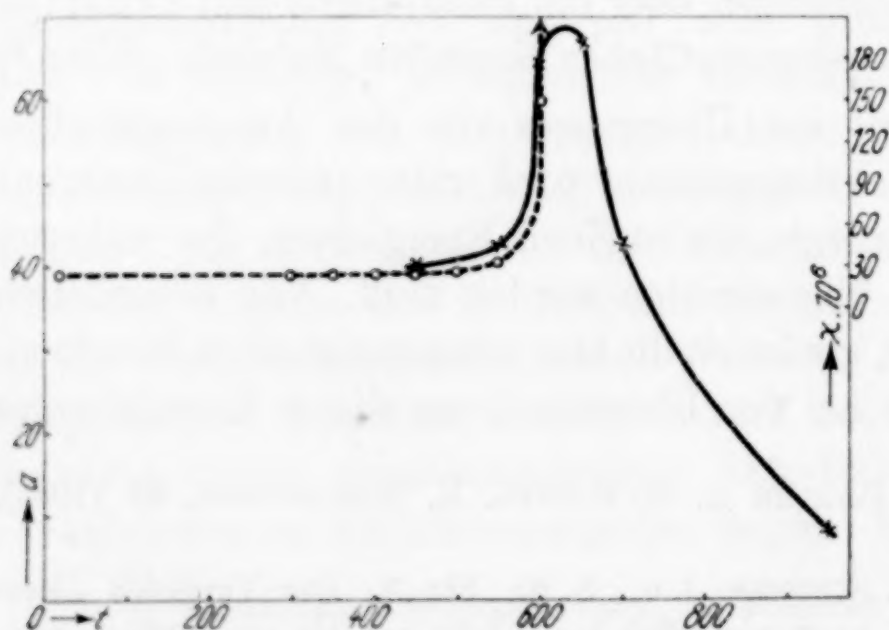


Fig. 1

den abziehenden Gasen enthaltenen Kohlenensäure festgestellt. Es wurde auf die Einhaltung stets der gleichen Versuchsbedingungen großer Wert gelegt. Eine nähere Beschreibung der Versuchsanordnung erübrigt sich.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt.

Auf der Abszissenachse ist die Temperatur ($= t$) aufgetragen, bis zu welcher das betreffende Präparat bei seiner Herstellung erhitzt

¹⁾ H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 209.

worden ist. Auf der Ordinatenachse ist als Maß der katalytischen Wirksamkeit abzulesen, wieviel Prozente ($= a$) des zugeführten Kohlenmonoxydes das betreffende Präparat zu Kohlendioxyd katalysiert hat. Für Vergleichszwecke ist überdies die schon früher festgestellte magnetische Massenssuszeptibilität ($= \chi$) des Präparates eingetragen (gestrichelte Kurve).

Der Fig. 1 entnimmt man, daß das Maximum der katalytischen Aktivität ungefähr bei einem auf 625° vorerhitzten Präparat liegt. Dies ist etwa die Temperatur, wo auf Grund des hier beginnenden ferromagnetischen Verhaltens und der Röntgenogramme geschlossen werden muß, daß die Bildung kristallisierter Aggregate des Spinells erst beginnt, die Hauptmenge des Bodenkörpers jedoch noch die Vorstufen zur Spinellbildung einnimmt. Hervorgehoben sei noch, daß hier überall die Temperaturangaben hauptsächlich die chronologische Reihenfolge der durchschrittenen Zustände kennzeichnen. Es ist anzunehmen, daß niedrigere Temperaturen bei längeren Erhitzungszeiten zu denselben oder ähnlichen Zuständen führen.

3. Alterungserscheinungen an einem aus einem eisenhaltigen Magnesit hergestellten Magnesiumoxyd

Ein durch thermische Zersetzung von Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxalat u. a. entstandenes reines Magnesiumoxyd katalysiert gleichfalls die Kohlendioxydbildung in der eben beschriebenen Versuchsanordnung. Wird das frisch hergestellte Magnesiumoxyd

vor seiner Verwendung als Katalysator während verschieden langer Zeit auf einer höheren konstanten Temperatur (z. B. 700°C) gehalten, so sinkt mit steigender Dauer der Vorerhitzung ($= \tau$) die katalytische Wirksamkeit ($= a$). Die gegenseitige Abhängigkeit von a und τ zeigt in qualitativer Hinsicht einen glatten

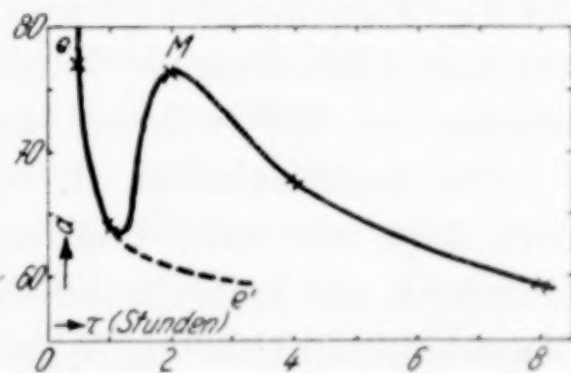


Fig. 2

Verlauf, wie er etwa in der Fig. 2 dem Kurvenast ee' entspricht. Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß bei den aus verschiedenen Ausgangsstoffen hergestellten Magnesiumoxyden diese, das Abklingen der Aktivität kennzeichnende Kurve sehr verschieden steil verläuft.

Stellt man jedoch das Magnesiumoxyd aus einem eisenhaltigen mineralischen Magnesit her, so fällt zunächst mit steigender Dauer

der Vorerhitzung die katalytische Aktivität, um bei noch längerer Vorerhitzung auf beträchtlich höhere Aktivitäten wieder anzusteigen und dann erst wieder in der gewohnten Weise die Aktivitätsabnahme zu zeigen.

In der Fig. 2 gibt die voll ausgezogene Kurve einen derartigen Verlauf wieder. Als Ausgangsmaterial wurde hier ein Magnesit verwendet, den uns Herr Ing. POCHÉ, Direktor der Alpenländischen Bergbau-Gesellschaft in Mayrhofen (Tirol) in dankenswerter Weise überlassen hat. Die Analyse dieses Ausgangsmaterials ergab: 50,67% Glühverlust, 47,42% MgO, 0,64% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 0,46% CaO und 0,81% in Salzsäure unlöslicher Rückstand, so daß das durch Glühen daraus entstandene Magnesiumoxyd die Zusammensetzung hatte: 96,13% MgO, 1,30% $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (das gesamte Eisen ist in dem Mineral in dreiwertiger Form enthalten), 0,93% CaO und 1,64% in Salzsäure unlöslicher Rückstand. 5 g des gepulverten Magnesits wurden in einen auf 800° vorgeheizten elektrischen Ofen eingeführt (= Nullpunkt für die Zeitzählung τ), so daß das Präparat in 3 bis 4 Minuten bereits die Temperatur von 700° erreichte und in wenigen Minuten praktisch vollständig zersetzt war. Verschiedene Einwaagen wurden nun während ($\tau =$) $\frac{1}{2}$, 1, 2, 4 und 8 Stunden auf 700° belassen und hierauf ihre katalytische Wirksamkeit in bezug auf die Kohlendioxydbildung unter den im vorigen Abschnitt angegebenen Versuchsbedingungen bei 460° untersucht. Die Ergebnisse sind in der Fig. 2 wiedergegeben, wobei auf der Ordinatenachse, sowie in der Fig. 1 die die katalytische Wirksamkeit kennzeichnenden α -Werte, auf der Abszissenachse hingegen die Dauer ($\tau =$ Stunden) der Erhitzung auf 700° während der Vorbehandlung eingetragen ist.

Da das Maximum M , welches die katalytische Aktivität zeigt, dort liegt, wo nach unseren im Abschnitt 2 wiedergegebenen Erfahrungen das katalytische Aktivitätsmaximum bei dem Vorgang der Magnesiumferritbildung liegen könnte, so gehen wir wohl kaum fehl, wenn wir diese beiden Beobachtungen auf die gleiche Ursache zurückführen.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1933.

Magnetische Untersuchungen an unlöslichen amorphen Stoffen. I.

Magnetische Suszeptibilität verschiedener Eisensalze

VON LAXMI NARAIN BHARGAVA UND SATYA PRAKASH¹⁾

Um den amorphen oder mikrokristallinen Zustand anorganischer Salze zu untersuchen, haben wir Versuche über die magnetischen Eigenschaften verschiedener Salze ausgeführt. Einige Komplexverbindungen von Eisen und Chrom sind bereits von WELO²⁾ untersucht worden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften von Kolloiden. Die kolloiden Systeme der Arsenate, Phosphate, Wolframate, Molybdate und Borate des Eisens sind in einer früheren Mitteilung³⁾ beschrieben.

Versuche

Das Verfahren zur Bestimmung der Suszeptibilität von Lösungen kann bei unlöslichen Eisensalzen nicht verwendet werden, und deswegen wurde diese Größe an Pulvern nach dem Verfahren von GOUY gemessen. In den meisten Fällen wurde ein dünnwandiges Glasrohr von etwa 13 cm Länge und 1,2 cm (bisweilen auch 0,6 cm) innerem Durchmesser mit dem Pulver auf 11 cm Länge gefüllt und senkrecht an einer chemischen Waage so aufgehängt, daß sich das untere Ende des Rohres zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten befand, der 1200 Oe/Amp. Strom in den Spulen lieferte. Die Flächen der Polschuhe waren Quadrate von 10 cm Seitenlänge, und der Zwischenraum zwischen ihnen betrug 3,5 cm. Die obere Fläche der Pulver befand sich außerhalb des Magnetfeldes. Man betrieb den Elektromagneten mit 2—2,5 Amp. und führte die Messungen bei 28° C aus.

Die Massensuszeptibilität z des Pulvers wurde berechnet nach der Formel

$$z = k \cdot w_1 / w_2 \cdot d.$$

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

²⁾ L. A. WELO, Phil. Mag. [7] 6 (1928), 481.

³⁾ H. P. VARMA u. S. PRAKASH, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 241; S. PRAKASH, Indian Journ. Physics (1933).

Die Konstante k ist die Volumenssuszeptibilität von Ferroammoniumsulfat, das als Eichstoff diente; seine Massenssuszeptibilität wurde zu $31,43 \cdot 10^{-6}$ bei 28° angenommen. Dieser Stoff erwies sich durchaus brauchbar für den Vergleich von Pulvern: w_1 und w_2 sind die Gewichtsunterschiede für das Eisensalz unbekannter Suszeptibilität und für Ferroammoniumsulfat, wenn diese mit und ohne Feld gewogen werden; d ist die wirkliche Packungsdichte des Pulvers in einem bestimmten Volumen des Rohres.

Es wurden die Suszeptibilitäten der folgenden Stoffe bestimmt:

Eisensalze	Farbe	Eisensalze	Farbe
Ferriarsenat	blaßgelb	Ferropotophosphat . .	gelblichweiß
Ferriphosphat	blaßbraun	Ferriphosphat	weiß
Ferrimolybdat	braun	Eisenarsenit (MERCK) .	curcumagelb
Ferrophosphat (SCHUCHARDT)	grau blau	Eisenoxalat (MERCK) . .	gelb
Ferriborat	rotbraun	Ferrioxalat (MERCK) . .	gelbgrün
Ferriwolframat	braun	Ferribenzoat (KAHLBAUM)	lederfarbig

Ferriarsenat wurde hergestellt durch Zusatz von Kaliumdihydroarsenat im Überschuß zu einer Ferrichloridlösung; der Niederschlag wurde unter Saugen mit kaltem Wasser chloridfrei gewaschen. Um Hydrolyse zu vermeiden, wurde das Material weder beim Füllen noch beim Waschen erhitzt. Nach ähnlichen Verfahren wurden auch Ferriphosphat, -wolframat, -molybdat und -borat aus Ferrichloridlösungen hergestellt durch Zusatz von Dikaliumhydrophosphat, Natriumwolframat, Kaliummolybdat und Borat im Überschuß. Die Niederschläge wurden im Luftbad bei 90 — 98° getrocknet und gut gepulvert. Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessungen findet man in Tabelle 1.

Tabelle 1

Fester Stoff	Volumenssuszeptibilität $\kappa \cdot 10^6$	Packungsdichte	Massenssuszeptibilität $\chi \cdot 10^6$
Eisenarsenit	32,95	1,0119	32,55
Ferrooxalat	74,51	1,104	67,51
Ferrioxalat	61,29	1,2956	47,32
Ferribenzoat	4,339	0,3991	10,87
Ferriphosphat (weiß) . . .	19,21	0,4206	45,66
Ferriarsenat	50,3	1,386	36,29
Ferriphosphat	21,40	0,4628	46,25
Ferrimolybdat	37,47	1,3309	28,15
Ferriborat	41,19	1,298	31,73
Ferriwolframat	48,13	2,669	18,15
Ferrophosphat	47,33	0,8169	57,94
Ferropotophosphat	18,58	0,4000	46,33

Wir haben auch die Suszeptibilitäten einiger dieser Stoffe nach Erhitzen auf Rotglut im Platintiegel bestimmt, wobei ausgesprochene Änderungen in Farbe und Dichte auftraten. Aus Oxalat und Benzoat entstanden Ferrioxys, die sich im magnetischen Feld verschieden verhielten. In den meisten Fällen sind die Suszeptibilitätsänderungen bedingt durch den Verlust beträchtlicher Wassermengen, wodurch eine veränderte mikrokristalline Struktur der Masse hervorgerufen wird. Die Ergebnisse sind nach verschiedenen Gesichtspunkten von Bedeutung und werden daher in Tabelle 2 mitgeteilt.

Tabelle 2
Suszeptibilitäten nach Glühen

Stoff	Ge- wichts- verlust in %	Farbe nach Glühen	Volumen- suszepti- bilität $\kappa \cdot 10^6$	Dichte	Massen- suszepti- bilität $\chi \cdot 10^6$
Ferriphosphat . . .	19,77	blaßbraun	88,76	1,493	59,44
Ferrimolybdat . .	13,89	dunkelbraun	81,30	1,954	41,60
Ferriborat.	28,59	dunkelrot	78,67	1,594	49,36
Ferriwolframat . .	13,23	dunkelgrau	100,80	3,673	27,45
Ferribenzoat . . .	79,04	graues, dunkles Oxyd	wird ferromagnetisch von der Dichte 1,213 an		
Ferrioxalat	64,00	graurotes Oxyd	wird ferromagnetisch von der Dichte 1,493 an		
Eisenprotooxalat .	55,52	rötlichgraues Oxyd	> 336,3	1,718	> 195,8

Aus diesen Zahlen erkennt man, daß sich die magnetische Suszeptibilität beim Trocknen amorpher unlöslicher Stoffe stark verändert. Ferrosalze sowie Arsenate und Arsenite zersetzen sich beträchtlich zu undefinierten Produkten; sie sind deswegen aus Tabelle 2 fortgelassen worden. Eisenoxys aus verschiedenen Stoffen besitzen gleichfalls verschiedene Kristallkonfiguration. Es sind deswegen die folgenden Ergebnisse von FREMERY¹⁾ von Interesse:

Dunkelbraunes Oxyd:

$\chi \cdot 10^6 = 73$	86	103	105	117	155
% Wasser = 40,5	32,8	25,1	24,7	24,3	22,1

WEDEKIND und ALBRECHT²⁾ haben gefunden, daß bei Verminderung des Wassergehaltes auf 1,5—3,4% das Eisenoxyd ferromagnetisch wird. QUARTAROLI³⁾ stellte Eisenoxys auf verschiedenen Wegen her und erhielt Proben von sehr wechselnder Suszeptibilität.

¹⁾ R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT u. W. FREMERY, Ber. 57 (1924), 1498.

²⁾ E. WEDEKIND u. W. ALBRECHT, Ber. 60 (1927), 2242.

³⁾ A. QUARTAROLI, Gazz. chim. Ital. 46, II (1916), 223.

Wenn Ferrichlorid mit Ammoniak heiß gefällt und sogleich filtriert wurde, hatte das Oxyd die Suszeptibilität $87,81 \cdot 10^{-6}$. Ein kalt mit KOH gefälltes Präparat lieferte eine Masse von $\chi \cdot 10^6 = 98,0$, während ein Oxyd, das durch Ammoniak aus Ferrichloridlösung gefällt und 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht war, die Suszeptibilität $240 \cdot 10^{-6}$ zeigte.

Die Werte der Suszeptibilitäten ferromagnetischer Stoffe sind so hoch, daß ihre Gegenwart in geringen Spuren ausreicht, die Suszeptibilitätsbestimmungen nach den Verfahren von GOUY zu verhindern. Aus unseren Messungen an Phosphaten, Wolframaten, Boraten und Molybdaten ergibt sich, daß nach mehrstündigem Erhitzen auf Rotglut die Suszeptibilitäten nicht ungewöhnlich hoch werden und die Stoffe paramagnetisch bleiben. Es ist zweifelhaft, ob auch nur eine kleine Menge der Stoffe unter Oxydbildung beim Erhitzen zersetzt worden ist, wodurch die ganze Masse ferromagnetischen Charakter angenommen hätte. Die folgenden Zahlen zeigen, daß die Zunahme der Suszeptibilität stets etwas größer ist, als dem Gewichtsverlust beim Glühen entspricht.

Stoff	Gewichtsverlust in % beim Glühen	Zunahme der Sus- zeptibilität in % beim Glühen
Ferriphosphat	19,77	28,5
Ferrimolybdat	13,89	47,8
Ferriborat	28,59	55,5
Ferriwolframmat	13,23	51,2

Auch bei den Eisenoxyden hat man gefunden, daß die Zunahme der Suszeptibilität niemals proportional dem Verlust an Wasser ist. Es scheint, daß ein Teil des Wassers immer molekular gebunden wird bei der Ausfällung unlöslicher Stoffe, wodurch die Struktur der Stoffe völlig verändert wird.

Auch die Art des Trocknens kann Strukturstörungen hervorrufen. Wenn man dieselbe Menge Wasser durch gewöhnliche Trocknung, durch Trocknung mit Aceton, durch längeres Kochen am Rückflußkühler bei höherer Temperatur oder durch Glühen entfernt, so wird die Oberflächenaktivität und wahrscheinlich auch die Struktur in verschiedenem Grade geändert.

Wir haben auch einige Beobachtungen über die Suszeptibilitätsänderungen gemacht, wenn schwachbraunes Ferriphosphat in verschiedenen Säuren gelöst wird. Es ist in Essigsäure fast unlöslich, während es sich in Mineralsäuren verhältnismäßig leicht löst. Die

Löslichkeit des Stoffes in diesen Säuren hängt sicherlich von deren Azidität ab, und in der Lösung ist der ursprüngliche amorphe Zustand des unlöslichen Stoffes fast verschwunden. Ferriphosphat löst sich sehr reichlich in Oxalsäure unter Bildung einer grüngelben Lösung; es löst sich langsam in Chlorwasserstoffsäure und sehr langsam in Schwefelsäure. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse mitgeteilt, die erhalten wurden an Lösungen von 0,5 g Ferriphosphat in 15 ccm n-Oxalsäure, n-HCl und n-H₂SO₄. Die Messungen sind nach Gouy ausgeführt.

Tabelle 3

Lösende Säure	Volumensuszep- tibilität $\kappa \cdot 10^6$	Dichte der Lösung	Massensuszep- tibilität $\chi \cdot 10^6$
Oxalsäure	1,231	1,0404	1,183
Chlorwasserstoffsäure . .	1,204	1,034	1,164
Schwefelsäure	1,177	1,0407	1,130

Die diamagnetischen Suszeptibilitäten der Normallösungen dieser Säuren liegen zwischen $-0,65$ und $-0,71 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man den Suszeptibilitätswert von Ferriphosphat aus Tabelle 1, so würde nach dem WIEDEMANN'schen Gesetz die Massensuszzeptibilität dieser Lösungen etwa $0,8 \cdot 10^{-6}$ sein. Der experimentell gefundene viel höhere Wert zeigt, daß das Ferrisalz beim Auflösen eine Konfiguration ähnlich dem Ferrichlorid oder -sulfat angenommen hat, die verhältnismäßig größere Werte besitzen. Der noch höhere Wert der oxalsauren Lösung ist auf besondere chemische Änderungen zurückzuführen.

Zusammenfassung

1. Es wurden die magnetischen Suszeptibilitäten verschiedener Arten des Arsenats, Phosphats, Molybdats, Borats, Wolframats, Oxalats und Benzoats von Eisen gemessen, um den amorphen Zustand dieser Stoffe näher kennenzulernen.

2. Man fand, daß die Suszeptibilität beim Glühen viel stärker vergrößert wird, als dem Gewichtsverlust entspricht.

3. Das beim Glühen von Ferrooxalat entstehende Eisenoxyd ist stark paramagnetisch, während die entsprechend hergestellten Oxyde aus Ferrioxalat und Eisenbenzoat ferromagnetisch sind.

4. Ferriphosphat ist in Oxalsäure reichlich löslich; die Oxalsäurelösung besitzt einen verhältnismäßig viel höheren paramagnetischen Wert, als die entsprechenden Lösungen derselben Konzentration in Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure.

Weitere Untersuchungen über die Curiekonstante und den Einfluß der Temperatur auf diese Stoffe sind im Gange.

Wir möchten nicht unterlassen, Herrn Prof. Sir C. V. RAMAN und Dr. K. S. KRISHNAN unseren Dank auszusprechen für die Erlaubnis, in den Laboratorien der „Indian Association for the Cultivation of Science“ Calcutta, die magnetischen Messungen ausführen zu dürfen.

Allahabad (Indien).

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1933.

Beitrag zum Studium der Reaktionen des Cyanid-Ions mit dem Tetrathionat- und Pentathionat-Ion

Von B. FORESTI¹⁾

Mit 4 Figuren im Text

Die Beobachtungen von A. CHISTONI²⁾, daß kolloide Schwefelösungen je nach ihrer Herstellungsweise eine verschiedene Wirkung als Gegengift bei Blausäurevergiftungen zeigen, ließen mich vermuten, daß diese Wirkung nicht so sehr dem kolloiden Schwefel zuzuschreiben sei, als vielmehr anderen Stoffen, die sich bei der Darstellung des lyophilen Kolloids bilden. Vor allem mußten dabei Polythionsäuren in Betracht gezogen werden wegen ihrer bekannten Fähigkeit, mit Cyaniden unter Bildung von Rhodaniden zu reagieren. In einer neueren Arbeit³⁾ habe ich die Umsetzungsgeschwindigkeit von Kaliumcyanid in Alkalirhodanid „in vitro“ unter den Temperatur- und p_H -Bedingungen des menschlichen Blutes untersucht, sowohl in Gegenwart von Natriumtetrathionat als auch von kolloidem Schwefel „Heyden“ (frei von Polythionaten), den bereits FORST⁴⁾ mit Erfolg bei Tieren mit Blausäurevergiftung angewendet hat. Während die Umsetzung des Cyanids in Rhodanid in Gegenwart von kolloidem Schwefel nur sehr langsam vor sich ging, zeigte das Tetrathionat, wie vorauszusehen war, eine weitaus höhere Aktivität, so daß ich glaubte, dieses Polythionat würde sich als besonders wirksam gegen Blausäurevergiftungen erweisen, und ich habe es zusammen mit den entsprechenden Salzen der Penta- und Hexathionsäure als Gegengift bei Cyanidvergiftungen vorgeschlagen.

Die Versuche von CHISTONI⁵⁾, der Tieren mit schwerer Blausäurevergiftung Natriumtetrathionatlösungen intravenös einspritzte, gaben sehr befriedigende Resultate und bestätigten die Voraussagen.

¹⁾ Übersetzt aus der italienischen Zeitschrift L'Ateneo Parmense 5, H. 4. Juli—August 1933 (XI).

²⁾ A. CHISTONI, L'Ateneo Parmense 3 (1931), 441.

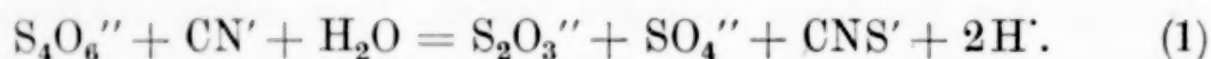
³⁾ B. FORESTI, L'Ateneo Parmense 3 (1931), 442.

⁴⁾ A. W. FORST, Arch. exp. Pathol. 128 (1928), 1.

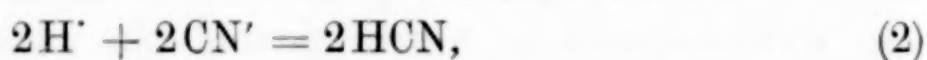
⁵⁾ A. CHISTONI, L'Ateneo Parmense 3 (1931), 458.

Ich habe diese Versuche fortgesetzt, indem ich sie auf die Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit von CN' zu CNS' in Gegenwart von Pentathionat ausdehnte, um die erhaltenen Resultate mit den analogen beim Tetrathionat vergleichen zu können. Da die Tetrathionsäure im Vergleich zur Pentathionsäure weniger leicht Schwefel abspaltet, was vor allem aus der Tatsache hervorgeht, daß die Überführung von SO_3'' in $\text{S}_2\text{O}_3''$ durch Pentathionsäure sehr viel rascher verläuft als durch Tetrathionsäure¹⁾, so war ein ähnliches Verhalten bei der Umsetzung von CN' in CNS' vorauszusehen.

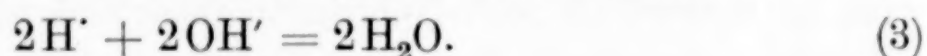
Die Reaktion zwischen Tetrathionat und Cyanid ist von zahlreichen Forschern untersucht worden.²⁾ A. KURTENACKER und A. FRITSCH haben endgültig festgestellt, daß bei der Reaktion zwischen Tetrathionat und Cyanid, vorausgesetzt daß die Lösungen verdünnt sind, Sulfit weder bei Überschuß noch bei Mangel an Tetrathionat gebildet wird. Die Reaktion kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:



In neutraler Lösung werden die entstehenden Wasserstoffionen durch Bildung von undissoziiertem HCN neutralisiert:



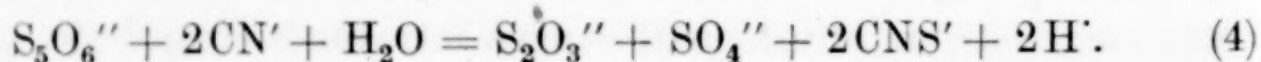
während dagegen in alkalischer Lösung Wasser entsteht:



Im ersten Falle wird also nur $\frac{1}{3}$ der Gesamtcyanwasserstoffsäure umgesetzt, während im zweiten Falle die Umwandlung vollständig ist.

F. ISHIKAWA hat diese Reaktionen einer kinetischen Prüfung unterworfen, und die Resultate scheinen die Ansichten von KURTENACKER und FRITSCH zu bestätigen, indem sie sowohl in neutraler als auch in alkalischer Lösung eine Reaktion zweiter Ordnung ergeben.

Auch Pentathionat reagiert mit Cyanid nach A. KURTENACKER und K. BITTNER in analoger Weise:

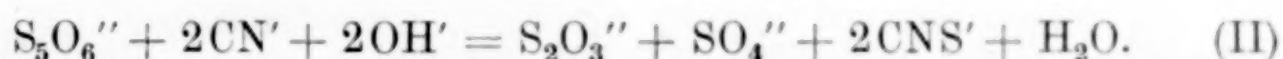
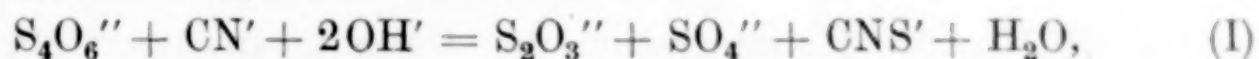


Die Wasserstoffionen reagieren je nach den Bedingungen mit OH' oder mit CN' .

¹⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 45.

²⁾ A. GUTMANN, Ber. **39** (1906), 509; I. E. MACKENZIE u. H. MARSHALL, Journ. chem. Soc. **93** (1908), 1727; A. KURTENACKER u. A. FRITSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **117** (1921), 202; F. ISHIKAWA, Z. phys. Chem. **130** (1927), 73.

Aber wie ich schon hervorgehoben habe¹⁾, handelt es sich nicht darum, zwischen alkalischer und neutraler Lösung einen Unterschied zu machen, da bekanntlich die wäßrigen Lösungen der Alkalicyanide wegen der teilweisen Hydrolyse der Salze stark alkalisch reagieren. Deshalb können die beiden vorhergehenden Reaktionen vorteilhafter folgendermaßen geschrieben werden:



Auf diese Weise tritt der Einfluß der $[\text{OH}']$ oder des p_{H} auf die Umsetzungsgeschwindigkeit sowohl im ersten als auch im zweiten Falle klar hervor; in der Tat nehmen die OH' nicht nur an der Reaktion teil, vielmehr hängt von dem $[\text{OH}']$ überdies das Verhältnis der CN' -Konzentration zu der des freien HCN ab nach folgender Näherungsgleichung:

$$\frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]} = K_{\text{HCN}} \frac{[\text{OH}']}{P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5)$$

wobei K_{HCN} die Dissoziationskonstante der Cyanwasserstoffsäure und $P_{\text{H}_2\text{O}}$ das Ionenprodukt des Wassers bei der Versuchstemperatur bedeuten. Daher wird, wenn das Cyanid mit überschüssigem Tetrathionat reagiert, das p_{H} der Lösung sein Maximum am Anfang haben und im Verlauf der Reaktion allmählich abnehmen. Da aber das Verhältnis $\frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$ seinerseits mit dem p_{H} abnimmt und in Anbetracht der Tatsache, daß allein das CN' mit dem Tetrathionat reagiert, wird die Reaktionsgeschwindigkeit an einem bestimmten Punkte und zwar dann, wenn das Verhältnis $\frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$ sehr klein geworden ist, so gering werden, daß es den Anschein hat, als ob nur ein Teil der Gesamtcyanwasserstoffsäure in HCNS übergeführt werden kann.

Die Reaktionen (1) und (2) würden dagegen besagen, daß das Ende der Reaktion nach Überführung von $\frac{1}{3}$ der Gesamtcyanwasserstoffsäure in HCNS erreicht sei.

Damit also die Umsetzung von HCN in HCNS quantitativ verläuft, muß die Lösung einen genügenden Überschuß an OH' enthalten (Zusatz von Alkali) oder über eine angemessene Reserve an diesen Ionen verfügen (Zusatz eines Puffers).

Allerdings kann eine Kaliumcyanidlösung als Puffer in Betracht gezogen werden, aber man wird leicht einsehen, daß die Puffer-

¹⁾ l. c.

wirkung in diesem Falle nicht ausreicht, um das p_H so hoch zu halten, daß die Reaktion in verhältnismäßig kurzer Zeit quantitativ verläuft. In der Tat kann Gleichung (5) nach entsprechender Umgestaltung wie folgt geschrieben werden:

$$p_H = -\log K_{\text{HCN}} - \log \left[\frac{[\text{HCN}]_T}{[\text{CN}']} - 1 \right] \quad (6)$$

(wobei $[\text{HCN}]_T$ die Konzentration der Gesamtcyanwasserstoffsäure bedeutet). Wenn man weiß, wie das Verhältnis $\frac{[\text{HCN}]_T}{[\text{CN}]}$ im Verlauf der Reaktion sich ändert, so kann man mit Hilfe dieser Gleichung auf die Änderung des p_H schließen. Wenn wir weiterhin annehmen, daß annähernd:

$$i = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}} [\text{HCN}]_T}},$$

wobei i der Hydrolysegrad des Salzes ist, so haben wir $[\text{CN}'] = (1 - i) [\text{HCN}]_T$ und durch Substitution:

$$[\text{CN}'] = [\text{HCN}]_T - \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}} [\text{HCN}]_T.$$

Unter Berücksichtigung dieser Beziehung geht Gleichung (6) über in:

$$p_H = -\log K_{\text{HCN}} - \log \left[\frac{[\text{HCN}]_T}{[\text{HCN}]_T - \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}} [\text{HCN}]_T} - 1 \right]. \quad (7)$$

Auf diese Weise kann der p_H -Wert einer KCN-Lösung aus der Konzentration von $[\text{HCN}]_T$ berechnet werden. Wenn wir nun annehmen, x sei die Verminderung des $[\text{HCN}]_T$ infolge Umsetzung zu HCNS, und da wir wissen, daß für jedes umgesetzte CN' -Ion $2\text{H}'$ -Ionen frei werden, die mit dem infolge Hydrolyse des Kaliumcyanids vorhandenen OH' Wasser geben, so ist die Konzentration der Gesamtcyanwasserstoffsäure und des CN' : $[\text{HCN}]_T - x$ bzw. $[\text{CN}'] - 2x$. Aus (7) erhalten wir dann die Gleichung:

$$p_H = -\log K_{\text{HCN}} - \log \left[\frac{\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}} ([\text{HCN}]_T - x) - 2x}{([\text{HCN}]_T - x) - \left(\sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}}} ([\text{HCN}]_T - x) - 2x \right)} \right], \quad (8)$$

die es uns ermöglicht, die verschiedenen p_H -Werte der Lösung zu berechnen, die den verschiedenen Werten von x zwischen $x = 0$ und

$x = \frac{[\text{HCN}]_T}{3}$ entsprechen. An diesem Punkte nämlich verliert die Lösung ihre Pufferwirkung, weil die wirksamen OH' verbraucht sind. Das p_{H} der Lösung wird bei $x = \frac{[\text{HCN}]_T}{3}$ angenähert berechnet nach:

$$p_{\text{H}} = -\frac{1}{2} \left[\log K_{\text{HCN}} + \log \frac{[\text{HCN}]_T}{3} \right]. \quad (9)$$

Mit fortschreitender Reaktion nimmt das p_{H} weiter ab, und seine Werte werden aus der Summe der H' -Konzentration berechnet, die sich aus dem H' der cyanwasserstoffsäuren Lösung und der im Verlauf der Reaktion gebildeten H' -Ionen zusammensetzt. Daher ist:

$$p_{\text{H}} = -\log \left[\sqrt{K_{\text{HCN}}([\text{HCN}]_T - x)} + 2 \left(x - \frac{[\text{HCN}]_T}{3} \right) \right]. \quad (10)$$

Wir haben also die Möglichkeit, mit Hilfe der Gleichungen (8), (9), (10) das p_{H} der Lösung in Abhängigkeit von x , d. h. von der in Rhodanwasserstoffsäure umgesetzten Menge Cyanwasserstoffsäure, zu berechnen und infolgedessen auch die Änderung von $\frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$ mit fortschreitender Reaktion zu verfolgen, weil nämlich nach Gleichung (5):

$$p_{\text{H}} + \log K_{\text{HCN}} = \log \frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]}.$$

Folgende Tabelle enthält die Angaben, die sich auf eine 0,001 n-KCN-Lösung bei 37° beziehen, für die $K_{\text{HCN}} = 1,38 \cdot 10^{-9}$ und $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,67 \cdot 10^{-14}$.

Umgesetztes HCN in %	x	p_{H}	$\frac{[\text{CN}']}{[\text{HCN}]}$
0	0	9,77	8,13
20	$2 \cdot 10^{-4}$	8,64	0,603
30	$3 \cdot 10^{-4}$	6,92	$1,15 \cdot 10^{-2}$
33	$3,3 \cdot 10^{-4}$	6,02	$1,45 \cdot 10^{-3}$
35	$3,5 \cdot 10^{-4}$	4,46	$3,98 \cdot 10^{-5}$
40	$4 \cdot 10^{-4}$	3,87	$1,02 \cdot 10^{-5}$
50	$5 \cdot 10^{-4}$	3,47	$4,07 \cdot 10^{-6}$
60	$6 \cdot 10^{-4}$	3,27	$2,57 \cdot 10^{-6}$
80	$8 \cdot 10^{-4}$	3,03	$1,48 \cdot 10^{-6}$
90	$9 \cdot 10^{-4}$	2,94	$1,20 \cdot 10^{-6}$
95	$9,5 \cdot 10^{-4}$	2,91	$1,12 \cdot 10^{-6}$

Es ergibt sich also, daß nach Überführung von $\frac{1}{3}$ der HCN in HCNS das p_{H} plötzlich um etwa 1,5 abnimmt; dadurch wird eine starke und unvorhergesehene Abnahme der $[\text{CN}']$ hervorgerufen, und infolgedessen kommt die Reaktion scheinbar zum Stillstand. In

Wirklichkeit aber läuft sie weiter, jedoch mit ganz geringer Geschwindigkeit.

Dieses vorausgeschickt, sind einige Bemerkungen über die angeführte Arbeit von F. ISHIKAWA angebracht, in der die Reaktion zwischen Cyanid und Tetrathionat vom kinetischen Standpunkte untersucht ist. Dieser Autor wollte kinetisch prüfen, ob der Reaktionsmechanismus zwischen Cyanid und Tetrathionat durch die von KURTENACKER und FRITSCH vorgeschlagenen Gleichungen (1), (2), (3) genau wiedergegeben wird. Zu diesem Zwecke bestimmte er die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Kaliumcyanid und -tetrathionat bei 0° sowohl in neutraler Lösung, als auch in Gegenwart von Alkali. Unter Bezugnahme auf Gleichung (1) und (2) und unter der Voraussetzung, daß letztere Reaktion momentan verläuft, erhält man im ersten Falle nach ISHIKAWA:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a - 3x)(b - x), \quad (11)$$

wobei a und b die Anfangskonzentration des Cyanids bzw. Tetrathionats bedeuten.

Durch Integration von (11) folgt:

$$K_2 = \frac{1}{t(a - 3b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}. \quad (12)$$

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß bei Veränderung des Verhältnisses a/b der Wert K_2 nicht konstant bleibt. Es ergibt sich ein Minimum ($K = 11,62$), wenn die Reagentien genau im stöchiometrischen Verhältnisse 1:3 ($a = 3b$) vorhanden sind; bei Überschuß von Cyanid oder Tetrathionat wächst K_2 um einige Einheiten. In Gegenwart von Alkali verläuft die Reaktion statt dessen nach Gleichung (1) und (3) derart, daß:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a - x)(b - x)$$

und integriert:

$$K_2 = \frac{1}{t(a - b)} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}. \quad (13)$$

Auch hier bleibt K_2 nicht konstant; bei Konstanz der Basenkonzentration (NaOH 0,01—0,015 n.) wächst es mit der Cyanidmenge und umgekehrt. Wird an Stelle von NaOH etwa in den äquivalenten Mengen Ammoniak zugefügt, so ist der Wert nicht nur etwas kleiner als bei den Versuchen mit NaOH, sondern er nimmt in ein und demselben Versuche im Verlauf der Reaktion ab, wenn

die Konzentration des Ammoniaks in der Lösung 0,015—0,025 beträgt, während er bei höherer Konzentration (0,04) konstant bleibt. Trotz der sich ändernden Werte für die Konstante schließt ISHIKAWA aus diesen Ergebnissen, daß die Gleichungen von KURTENACKER und FRITSCH bestätigt werden. Abgesehen davon, daß es wirklich etwas sonderbar ist, von einer Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zu sprechen, wenn diese sich mit der Konzentration der einen Komponente des Systems ändert, ist es meiner Meinung nach nicht wahrscheinlich, daß das in Gegenwart von NaOH beobachtete Anwachsen von K_2 mit der Konzentration des Cyanids, Versuchsfehlern zuzuschreiben sei, wie es der Verfasser behauptet. Dagegen ist dieses Anwachsen der Einwirkung des wachsenden p_H der Lösung zuzuschreiben, dessen Steigen unter den gleichen Bedingungen der Konzentration des Cyanids entsprechend erfolgt. Auf gleiche Weise können die Versuchsergebnisse in Gegenwart von NH_3 erklärt werden. Bei Versuchen mit Lösungen, denen äquivalente Mengen NH_3 oder NaOH zugesetzt werden, wird im ersten Falle das p_H merklich kleiner sein als im zweiten Falle; bei 0° wird in 0,1 n-NaOH p_H zu etwa 13, in NH_3 der gleichen Konzentration zu 11,6 angegeben. Außerdem ist anzunehmen, daß das p_H infolge Hydrolyse der Ammoniumsalze, die sich bei der Reaktion von Cyanid mit Tetrathionat in Gegenwart von NH_3 bilden, Tendenz zur Abnahme zeigen werde, weil scheinbar ein größerer Verbrauch an Alkali eintritt. Auf diese Weise lassen sich die von ISHIKAWA gefundenen Ergebnisse klar deuten, und zwar nicht nur, daß K_2 in Gegenwart von NH_3 niedriger sein, sondern auch daß es während der Reaktion abnehmen müsse. Analog läßt sich erklären, warum K_2 in „neutraler“ Lösung mit der Cyanidkonzentration wächst, während es schwer verständlich zu sein scheint, warum der gleiche Fall eintritt, wenn es sich um einen Tetrathionatüberschuß handelt.

Bei Gleichung (12), die ISHIKAWA anwendet, indem er von Gleichung (1) und (2) ausgeht, muß man indirekt der p_H -Abnahme während der Reaktion Rechnung tragen, die unter Abnahme der CN' -Ionen der Lösung verläuft. Bei einem Überschuß der Lösung an Alkali, in der das p_H gegenüber dem während der Reaktion freiwerdenden H' weniger empfindlich ist, muß man Gleichung (13) benutzen. Gebraucht man statt dessen Gleichung (I) (die, wie gezeigt wurde, die gekünstelte Unterscheidung zwischen alkalischer und „neutraler“ Lösung unnötig macht), so darf man nicht mehr von einer bimolekularen, sondern muß von einer trimolekularen Reaktion

sprechen. Man vermeidet offensichtlich diese Schwierigkeiten, wenn man während des Verlaufs der Reaktion die OH' konstant hält. Dieses ist annähernd der Fall, wenn die Reaktion in einer Pufferlösung vor sich geht. Da es sich hierbei um eine pseudobimolekulare Reaktion handelt, so ist es selbstverständlich, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion eine Funktion des p_{H} der Lösung sein muß.

Wir werden im folgenden sehen, daß bei p_{H} zwischen 7 und 8, die Reaktion sich nach dem Schema der Gleichung (I) vollzieht, und daß die Geschwindigkeitskonstante, wie es auch der Fall sein muß, unabhängig von der Anfangskonzentration des Tetrathionats ist.

Wie ich schon angedeutet habe, ist der Hauptzweck dieser Arbeit der Vergleich der Umsetzungsgeschwindigkeit des CN' -Ions in CNS' in Gegenwart der Anionen $\text{S}_4\text{O}_6''$ und $\text{S}_5\text{O}_6''$ und in Pufferlösung. Da die Messungen, die sich auf die erste Reaktion beziehen, von mir bereits durchgeführt und veröffentlicht worden sind¹⁾, so konnte ich mich darauf beschränken, die Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart des Pentathionats zu bestimmen. Aber da ein noch so kleiner Zusatz von KCN zur Phosphatpufferlösung das p_{H} hätte erhöhen können, hielt ich es für angebracht, experimentell eine solche Zunahme zu bestimmen. Zu diesem Zwecke stellte ich Phosphatpufferlösungen der p_{H} zwischen 7 und 8 mit 0,001 n-KCN-Lösung her, deren Konzentration während aller Versuche konstant gehalten wurde.

Die Bestimmung des p_{H} solcher Lösungen erfolgte elektrometrisch mit einer Chinhydronelektrode, wobei natürlich alle Vorichtsmaßregeln getroffen wurden, um die Fehler zu beseitigen, die womöglich durch eine Reaktion zwischen dem Cyanid und dem Chinon entstehen konnten.²⁾ Die Versuche ergaben, daß die Gegenwart von Cyanid selbst in der geringen angewandten Konzentration nicht vernachlässigt werden darf, da das p_{H} der Lösung um etwa 0,15 wächst.

Die bei den Messungen angewandten beiden Pufferlösungen waren so gewählt, daß ihr p_{H} bei Zusatz von KCN 0,001 n. die Werte 7,31 und 7,54 bei 18° (entsprechend 7,23 und 7,46 bei 37°) erreichten.

¹⁾ B. FORESTI, L'Ateneo Parmense **3** (1931), 442.

²⁾ Vgl. E. BILMANN, Bull. Soc. chim. **41** (1927), 248.

Ich muß dies erwähnen, weil meine früheren Versuche sich auf Pufferlösungen beziehen, deren p_H vor dem Cyanidzusatz bestimmt worden war, und man braucht sich nicht zu wundern, wenn man beim Vergleich der früheren Versuche mit den jetzigen, die unter gleichen Versuchsbedingungen und gleichem $p_H = 7,52$ bzw. $7,54$ durchgeführt worden sind, findet, daß bei den ersteren die Umsetzungsgeschwindigkeit des Cyanids eine größere ist, während doch das p_H augenscheinlich etwa gleich ist.

Während die Konzentration des Cyanids (0,001 n.) konstant gehalten wird, wird die Konzentration des Tetrathionats bzw. des Pentathionats derart geändert, daß stets ein Überschuß an Polythionat vorhanden ist und zwar in genau stöchiometrischen Verhältnissen: Umsetzbarer Schwefel/ $HCN = 2:1, 3:1, 6:1$ und $10:1$. Zur Messung der Geschwindigkeit wurde das gebildete Rhodanid nach einer gewissen Zeit kolorimetrisch bestimmt und hieraus die Menge des umgesetzten Cyanids in Prozenten berechnet, wie ich es bereits in allen Einzelheiten in der angeführten Arbeit beschrieben habe. Wenn auch diese Methode gegenüber anderen, die auf der Bestimmung des Thiosulfates beruhen, Vorteile aufweist, so muß man doch wegen der geringen Cyanidkonzentration auf die Fehlerquellen aufmerksam machen, die sich besonders bemerkbar machen, wenn man unter Bedingungen arbeitet, die eine große Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Es handelt sich vor allem um folgende Fehler: 1. durch den kolorimetrischen Vergleich; 2. durch das Herausnehmen der zu titrierenden Flüssigkeit aus dem Reaktionsgefäß, wobei Verluste an kleinen Mengen HCN entstehen, das wegen des sehr niedrigen p_H in merklichen Mengen in freiem Zustand vorhanden ist; 3. durch die nicht augenblicklich erfolgende Lösung des zugefügten Polythionats, so daß anfangs das Konzentrationsgleichgewicht gestört wird, was sich dann bei den Bestimmungen der umgesetzten Cyanidmengen geltend macht. Es ist notwendig, diese Fehler aufzuzählen, damit die Schwankungen der Gleichgewichtskonstanten richtig beurteilt werden, die ja auf Grund der ausgeführten Messungen berechnet werden.

Bei den Versuchen mit dem Anion $S_4O_6^{2-}$ wurde ein Natriumtetrathionat benutzt, das nach der Methode von N. v. KLOBUKOW¹⁾ dargestellt wurde durch Reaktion von Natriumthiosulfat mit der berechneten, in Wasser suspendierten Menge Jod. Man erhält auf diese Weise eine konzentrierte Natriumtetrathionatlösung und Natriumjodid; beim Behandeln dieser Lösung mit Alkohol entsteht

¹⁾ N. v. KLOBUKOW, Ber. 18 (1885), 1861—1869.

ein reichlicher, weißer kristalliner Niederschlag von Natriumtetrathionat ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), der durch Waschen mit Alkohol bis zur völligen Entfernung des Jodids gereinigt wird. Es ist noch zu bemerken, daß es für ein gutes Gelingen der Darstellung vorteilhaft ist, das Thiosulfat zum Jod zuzufügen und nicht umgekehrt.

Für die Versuche mit dem Anion $\text{S}_5\text{O}_6^{--}$ hätte eigentlich Natriumpentathionat benutzt werden müssen; aber da dieses Salz noch nicht mit genügender Genauigkeit bekannt ist, habe ich die Versuche mit Kaliumpentathionat durchgeführt, dessen Darstellung viel mühseliger und schwieriger ist als die des Tetrathionats.¹⁾ Das Pentathionat kann auf zwei Arten hergestellt werden. Nach der ersten erhält man es aus der WACKENRODER'schen Flüssigkeit (die geeignet konzentriert und nach der Filtration mit Kaliumacetat behandelt worden ist) durch fraktionierte Kristallisation.²⁾ Aber nach dieser Darstellungsweise ist die Trennung des Tetrathionats vom Pentathionat schwierig und gelingt nicht vollständig, so daß H. HERTLEIN³⁾ und MARTIN und METZ⁴⁾ versucht haben, die beiden Salze auf Grund ihrer verschiedenen Dichte zu trennen. Trotz sorgfältigster Auslese eines Kaliumpentathionatkristalls, der seinem Aussehen nach hätte rein sein müssen, wurden noch kleine Mengen Tetrathionat gefunden.⁵⁾ Nach der zweiten Methode läßt man auf Alkalithiosulfat Salzsäure in Gegenwart von As_2O_3 einwirken, wie es von F. RASCHIG⁶⁾ vorgeschlagen wurde. F. FOERSTER und K. CENTNER⁷⁾ haben die Methode von RASCHIG verbessert, indem sie statt vom Natrium- vom Kaliumthiosulfat ausgehen, während erst kürzlich A. KURTENACKER und W. FLUSS⁸⁾ andere Vorsichtsmaßregeln angaben, die man befolgen muß, damit die Darstellung nach RASCHIG zufriedenstellende Resultate ergibt. Bei der Darstellung des Kaliumpentathionats habe ich mich zunächst an die Vorschriften dieser letztgenannten Autoren gehalten, doch da das Ergebnis wenig zufriedenstellend war, habe ich nach FOERSTER und CENTNER gearbeitet. Aus der Lösung, die bei der Reaktion zwischen Kaliumthiosulfat und Salzsäure in Gegenwart von As_2O_3 bei -10° entsteht, konnte ich nach der Entfernung des Arsen(III)-sulfids durch fraktionierte Kristallisation einige Gramm Substanz erhalten. Die Kristallisation wurde so durchgeführt, daß abwechselnd im Vakuum bei 35° eingedampft und auf -10° abgekühlt wurde. Die volumetrische Analyse nach KURTENACKER und BITTNER ergab, daß die Hauptmenge (etwa 94%) aus Kaliumpentathionat, der Rest aus Kaliumtetrathionat bestand.

Die folgende Tabelle enthält die Werte (K) der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion, berechnet, wie ich im folgenden zeigen werde, aus der Menge von umgesetztem KCN in Prozenten, die von der Zeit und vom p_{H} der Lösung abhängig ist, bei einem $p_{\text{H}} = 7,31$

¹⁾ Vgl. F. MARTIN u. L. METZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **127** (1923), 83.

²⁾ H. DEBUS, Lieb. Ann. **244** (1888), 76.

³⁾ H. HERTLEIN, Z. phys. Chem. **19** (1896), 295.

⁴⁾ F. MARTIN u. L. METZ, l. c.

⁵⁾ A. KURTENACKER u. A. BITTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1924), 119.

⁶⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin 1924, S. 273 u. f.

⁷⁾ F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **157** (1926), 48.

⁸⁾ A. KURTENACKER u. W. FLUSS, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 126.

(Nr. 1, 2, 3, 4) und $p_H = 7,54$ (Nr. 5, 6, 7, 8). In allen Versuchen war die Anfangskonzentration KCN konstant (0,001 n.).

Nr.	Stöchiometrisches Verhältnis S : HCN	K	
		$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$	$\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_6$
1	2 : 1	5,48	26,3
2	3 : 1	5,27	23,8
3	6 : 1	5,64	26,2
4	10 : 1	5,37	23,9
5	2 : 1	11,10	53,4
6	3 : 1	9,62	51,5
7	6 : 1	10,40	49,3
8	10 : 1	9,88	50,6

In folgenden Diagrammen ist die prozentuale Menge des umgesetzten KCN als Funktion der Zeit (in Minuten) und unter den obengenannten Versuchsbedingungen graphisch dargestellt.

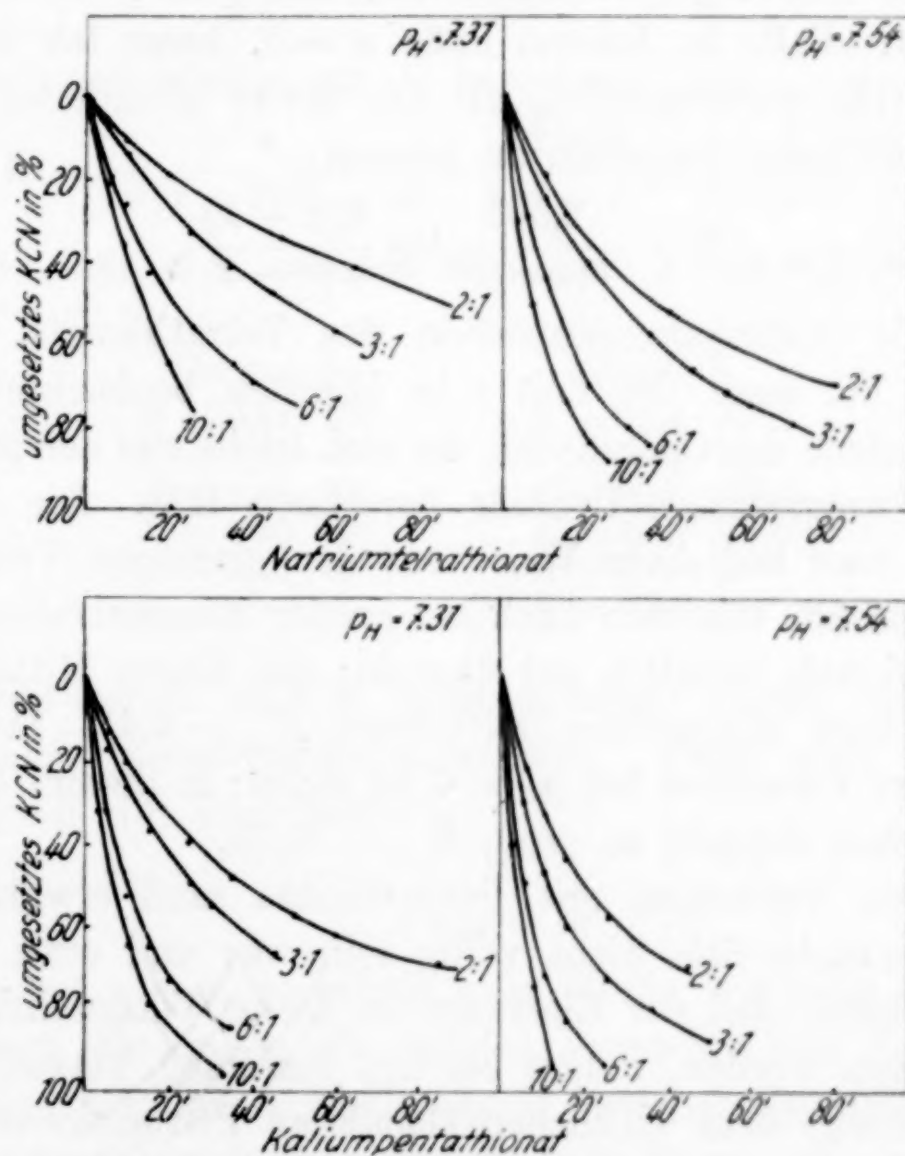


Fig. 1—4

Schon bei einer kurzen Betrachtung der erhaltenen Kurven sieht man, daß das Pentathionat unter gleichen Bedingungen das Cyanid viel schneller umsetzt als das Tetrathionat, und daß tat-

sächlich der Einfluß der Änderung von p_H sowohl im einen wie im andern Falle merklich ist. Andererseits verläuft auch in Lösungen nahe dem Neutralpunkt (bei 37° p_H etwa 6,9), wie vorauszusehen war, die Umsetzung der Cyanwasserstoffsäure quantitativ, sofern natürlich die Polythionatmenge ausreichend ist, und die Reaktion nicht bei $\frac{1}{3}$ zum Stillstand kommt, wie beim Fehlen eines Überschusses an Alkali oder bei Abwesenheit eines geeigneten Puffers. Ich möchte noch darauf hinweisen, daß die bei diesen Versuchen „in vitro“ eingehaltenen Bedingungen, wenigstens was das p_H , die Temperatur und den Puffer betrifft, etwa denen des menschlichen Blutes entsprechen.

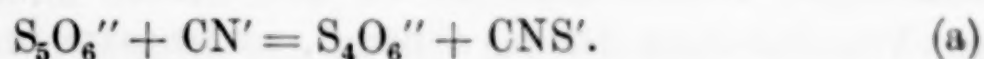
Wie ich schon gesagt habe, habe ich die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Reaktionen berechnet. Bei den Versuchen in Gegenwart des Tetrathionats handelt es sich um eine pseudobimolekulare Reaktion, vorausgesetzt, daß $[OH']$ annähernd konstant bleibt. Falls in keinem Falle $a = b$, kann ich deshalb auf Gleichung (13) zurückgreifen, die ich etwas abänderte, um dekadische Logarithmen benutzen zu können:

$$K = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (14)$$

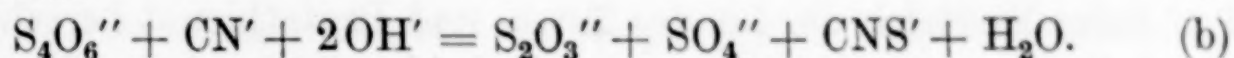
wobei a die Anfangskonzentration des Tetrathionats, b die des Cyanids, x die nach der Zeit t in Minuten beobachtete Konzentrationsabnahme des Cyanids ist, die sich leicht aus der prozentualen Menge des umgesetzten Cyanids berechnen läßt. Die Mittelwerte für K , die man auf diese Weise aus den einzelnen Versuchen mit $p_H = 7,31$ erhält, stimmen auch bei großer Konzentrationsänderung des Tetrathionats ziemlich gut überein; aus diesen Mittelwerten erhält man einen allgemeinen Mittelwert $K_m = 5,44$. Dasselbe läßt sich von den Versuchen bei $p_H = 7,54$ sagen; in diesem Falle ist die Konstante fast doppelt so groß, $K_m = 10,25$.

Von den Versuchen mit Pentathionat muß erwähnt werden, daß das benutzte Salz nicht völlig rein war und etwa 6% Tetrathionat enthielt. Bei der Einwaage ist dieser Verunreinigung Rechnung getragen worden, indem bei den einzelnen Versuchen die angewandte Menge dem wirklichen Gehalt an Pentathionat entsprach, die nötig ist, um mit festen stöchiometrischen Verhältnissen zu arbeiten. Die gleichzeitige Anwesenheit kleiner Mengen Tetrathionat ruft keinerlei Störungen hervor, wie aus folgendem hervorgeht. Wenn die Reaktion zwischen Pentathionat und Cyanid nach (II) und in Gegenwart eines Puffers vor sich geht, so müßte sie pseudo-

trimolekular sein. Aber man könnte sich auch vorstellen, daß sie in zwei Phasen verläuft, in der ersten gibt das Anion S_5O_6'' Schwefel an das CN' -Ion ab:



Die gebildeten S_4O_6'' -Ionen reagieren dann mit einem weiteren CN' nach:



Wenn Reaktion (a), kinetisch gesprochen, rascher verläuft als (b), so kann der Einfluß von (b) ohne erheblichen Fehler vernachlässigt werden, so daß also die Gesamtreaktion pseudobimolekular wäre. Unter Benutzung der Versuchsdaten kann die Reaktionsordnung wie üblich bestimmt werden. Im ersten Falle ist die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion von a , b , x :

$$\frac{dx}{dt} = K(a - b)(b - x)^2.$$

Durch Integration können wir K berechnen nach:

$$K = \frac{x}{tb(a - b)(b - x)} + \frac{2,303}{t(a - b)^2} \log \frac{a(b - x)}{b(a - x)}.$$

So erhält man z. B. aus den Versuchen 5 und 6 folgende Werte für K :

Versuch 5	Versuch 6
$K = 0,64 \cdot 10^5$	$K = 0,24 \cdot 10^5$
$K = 0,61 \cdot 10^5$	$K = 0,75 \cdot 10^5$
$K = 0,68 \cdot 10^5$	$K = 0,92 \cdot 10^5$
$K = 0,95 \cdot 10^5$	$K = 1,34 \cdot 10^5$
$K = 1,58 \cdot 10^5$	$K = 1,62 \cdot 10^5$
—	$K = 2,04 \cdot 10^5$

Man sieht sofort, daß K nicht konstant bleibt, die Reaktion kann also nicht pseudotrimolekular sein. Wenn man dagegen K nach Gleichung (14) oder nach:

$$K = \frac{x}{ta(a - x)}$$

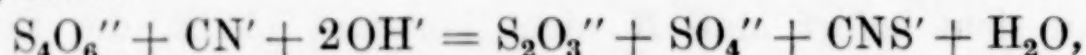
berechnet, wenn $a = b$, so erhält man Werte, die zwar stärker um den Mittelwert schwanken, als bei den Versuchen mit Tetrathionat, die aber dennoch erlauben, die Reaktion zwischen Cyanid und Pentathionat als pseudobimolekular und in zwei Phasen (a) und (b) verlaufend anzusehen. Bei $p_H = 7,31$ ist $K_m = 25,05$, während bei $p_H = 7,54$ sich der Mittelwert der Konstanten etwa verdoppelt: $K_m = 51,2$. Wenn man die verschiedenen Werte von K betrachtet, die man bei den einzelnen Versuchen erhält, so sieht man, daß auch

hier die K -Werte bei fortschreitender Reaktion Tendenz zur Verminderung zeigen, jedoch in weniger starkem Maße als bei den Versuchen mit Tetrathionat. In der Tat verläuft (b), von der vor allem die Verminderung des p_H abhängt, zu langsam im Vergleich zu (a), als daß während der ersten Reaktion das p_H merklich beeinflußt werden könnte.

Beim Vergleich der für das Tetra- und Pentathionat berechneten K_m bei $p_H = 7,31$ bzw. $7,54$ wird in beiden Fällen beim Übergang von $p_H = 7,31$ zu $p_H = 7,54$ etwa eine Verdoppelung von K_m beobachtet. Dadurch wird es auch erklärlich, warum unter gleichen Bedingungen durch gleiches Anwachsen von p_H [CN'] denselben Zuwachs erfährt, wie es schon weiter oben auseinandergesetzt wurde. Darüber hinaus wird unter gleichem p_H der Wert K_m beim Übergang vom Tetrathionat zum Pentathionat fast verfünffacht. Dies bestätigt die Voraussagen und gibt uns Anlaß zu hoffen, daß dieses Salz mit noch größerem Erfolge bei Blausäurevergiftung angewendet werden kann als das Tetrathionat, dessen mehr als zufriedenstellende Wirkung bereits erwähnt wurde, vorausgesetzt, daß das Pentathionat keine toxischen oder sonstige schädigende Eigenschaften besitzt. Zu bemerken ist noch, daß in keinem mit Pentathionat durchgeführten Versuch eine Trübung der Lösung durch Schwefelausscheidung eintrat.

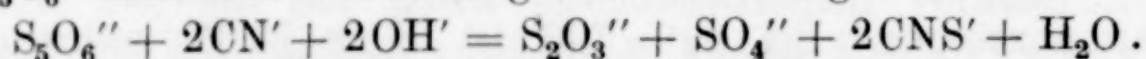
Auf Grund der in dieser Arbeit gemachten Ausführungen kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Umsetzung des CN'-Ions in CNS'-Ion durch Einwirkung des S_4O_6'' -Ions verläuft sowohl in neutraler wie in alkalischer Lösung nach:

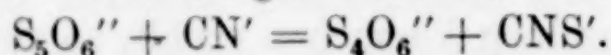


und zwar unter quantitativer Umwandlung des CN'-Ions, vorausgesetzt natürlich, daß eine ausreichende S_4O_6'' -Menge vorhanden ist, und daß die Lösung eine angemessene Reserve an tatsächlich vorhandenen oder potentiellen OH'-Ionen aufweist. Bei konstantem OH' ist die Reaktion bimolekular übereinstimmend mit obiger Gleichung.

2. Die Umsetzung des CN'-Ions in CNS'-Ion durch Einwirkung des S_5O_6'' -Ions müßte nach folgender Gleichung verlaufen:



Tatsächlich aber verläuft sie in zwei Phasen; in der ersten geht S_5O_6'' in S_4O_6'' über unter Abgabe von Schwefel an CN':



Die gebildeten $S_4O_6^{2-}$ reagieren nun ihrerseits wie oben mit dem CN' -Ion. In der ersten Phase ist die Geschwindigkeit der Reaktion merklich größer als in der zweiten, so daß sich auch in Gegenwart des Pentathionats bei konstantem p_H eine pseudobimolekulare Reaktion ergibt.

3. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion bei $p_H = 7,31$ sind 5,44 bzw. 25,05, während sie bei $p_H = 7,54$ auf 10,25 bzw. 51,2 anwachsen. Der Einfluß des p_H ist sowohl bei der ersten wie auch bei der zweiten Reaktion ungefähr derselbe. In Gegenwart des Pentathionats ist die Umwandlung von CN' in CNS' merklich schneller, daher ist auch die Gleichgewichtskonstante der Reaktion etwa 5mal größer als die entsprechende des Tetrathionats.

Zusammenfassung

Es wurden die Reaktionen von Kaliumcyanid mit Alkalitetra-
thionat bzw. -pentathionat untersucht. Nachdem theoretisch aus-
einandergesetzt worden war, daß im ersten Falle die Umsetzung der
Cyanwasserstoffsäure in Rhodanwasserstoffsäure nach Umwandlung
von $\frac{1}{3}$ der Säure fast zum Stillstand kommt, wurde gezeigt, daß in
Gegenwart von Pufferlösungen mit p_H zwischen 7 und 8 die Um-
setzung quantitativ verläuft und daß es nicht nötig ist, die Reaktion
in neutraler und alkalischer Lösung durch verschiedene chemische
Gleichungen auszudrücken.

Aus der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante geht hervor,
daß sowohl die erste als auch die zweite Reaktion von 2. Ordnung
ist und daß in Gegenwart des Pentathionats die Umsetzung der
Cyanwasserstoffsäure merklich schneller vor sich geht als in Gegen-
wart des Tetrathionats. Durch ein gleiches Anwachsen des p_H werden
beide Reaktionen in dem gleichen Maße beschleunigt.

Außerdem wird gezeigt, daß die Reaktion zwischen Pentathionat
und Cyanid in zwei Phasen verläuft: in der ersten geht das Penta-
thionat-Anion in ein Tetrathionat-Anion über, indem es Schwefel an
das Cyanid-Ion abgibt. In der zweiten reagiert das Tetrathionat-
Anion seinerseits in der üblichen Weise mit einem anderen Cyanid-
Ion. Weiterhin kann man voraussagen, daß das Pentathionat mit
dem größten Erfolge als Gegengift bei Blausäurevergiftungen benutzt
werden kann, falls es nicht irgendwelche unvorhergesehene schädli-
gende Wirkungen ausübt.

Parma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Oktober 1933.

Die Abhängigkeit des Gleichgewichts $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$ im Schmelzfluß von SiO_2 -Zusatz

(III. Mitteilung über Gleichgewichte zwischen Metallen, Sulfiden und Silikaten im Schmelzfluß) ¹⁾

VON WILHELM JANDER UND HANS SENF

Mit 2 Figuren im Text

In der zweiten Mitteilung hatten wir über das grundlegende Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$ im Schmelzfluß berichtet. Wir hatten dabei gefunden, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Systems sich durch die einfache Formel

$$\frac{[\text{Fe}](\text{NiO})}{[\text{Ni}](\text{FeO})} = K_H (= 0,0128 \text{ bei } 1600^\circ) \quad (\text{I})$$

darstellen läßt, wobei $[\text{Fe}]$ und $[\text{Ni}]$ die Molkonzentrationen in der Metallphase und (NiO) und (FeO) die in der Schlackenphase bedeuten. Weiter konnten wir nachweisen, daß das heterogene Gleichgewicht sich sehr stark mit steigender Temperatur nach der NiO-Fe-Seite hin verschiebt, und zwar wesentlich stärker, als man aus der thermochemisch bestimmten Reaktionswärme erwarten müßte. Wir sind nun dazu übergegangen, den Einfluß von Kieselsäure zu ermitteln. Darüber soll im nachstehenden kurz berichtet werden.

SiO_2 kann im Schmelzfluß mit den Oxyden FeO und NiO Silikate bilden. Neben dem obigen einfachen Gleichgewicht kommen daher noch die Dissoziationsgleichgewichte der verschiedenen möglichen Silikate hinzu, die natürlich eine Verschiebung hervorrufen können. Unter der Annahme, daß im Schmelzfluß Orthosilikate existenzfähig sind²⁾, müssen wir daher neben der obigen Gleichung I noch

$$\frac{(\text{FeO})^2(\text{SiO}_2)}{(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)} = D_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \quad \text{und} \quad \frac{(\text{NiO})^2(\text{SiO}_2)}{(\text{Ni}_2\text{SiO}_4)} = D_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} \quad (\text{II})$$

¹⁾ I. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1928), 129; II. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 316.

²⁾ Zum System FeO-SiO₂ vgl. C.-H. HERTY u. G. R. FRITTERER, Ind. engin. Chem. **21** (1929), 51; J. W. GREIG, Am. Journ. Science (5) **13** (1927) 1 und 133. Das System NiO-SiO₂ ist noch nicht untersucht worden.

berücksichtigen. Über die Größen der Dissoziationskonstanten D wissen wir noch nichts. Wir können daher auch nicht angeben, wie sich der Zusatz von SiO_2 auswirken wird, und nur der Versuch hat zu entscheiden. Dabei war der Einfluß von SiO_2 nach drei Richtungen zu untersuchen:

1. Die Veränderung des Gleichgewichts mit steigendem Gehalt an SiO_2 ;
2. die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts bei Anwesenheit von größeren Mengen SiO_2 ;
3. die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Temperatur bei Gegenwart von SiO_2 .

Die Versuchsausführung, das Ausgangsmaterial, die Temperaturmessung und die Analyse war genau so wie früher.¹⁾ Als Tiegelmaterial wurden stets Al_2O_3 -Tiegel, porzellanartig hart gebrannt, von der Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt, benutzt.

1. Die Veränderung des Gleichgewichts mit steigendem SiO_2 -Gehalt

Für diese Versuche wurden Schmelzen von 2 g Fe, 3 g Ni, 3 g FeO und 2 g NiO gewählt und 0—4,2 g SiO_2 zugesetzt. Die letztere Menge entspricht dem molaren Verhältnis $\text{MeO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$. Die Temperatur betrug 1600° , die Schmelzdauer 10 Min. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und in Fig. 1 zusammengestellt, wobei in der Figur

Tabelle 1
Abhängigkeit des Gleichgewichts vom SiO_2 -Zusatz

Nr.	SiO ₂ - Zusatz in g	Analyse in %						Mol-% Ni in		K _H · 10 ²
		Metall		Schlacke				Metall	Schlacke	
		Fe	Ni	Fe	Ni	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
3	0	13,9	86,5	65,0	5,1	0	6,9	85,5	6,95	1,26
32	0,25	12,3	87,7	54,5	4,57	3,4	14,0	87,2	7,39	1,18
31	0,5	10,2	89,9	52,3	4,48	8,4	16,7	89,3	7,52	0,97
23	1,0	11,3	88,8	45,4	2,96	13,2	18,2	88,2	5,84	0,83
24	2,1	10,2	90,0	38,0	2,78	20,1	19,7	89,4	6,51	0,83
25	3,1	10,2	89,9	37,0	2,83	26,2	20,1	89,4	6,79	0,86
26	4,2	9,8	90,4	34,4	2,74	34,4	17,4	89,8	7,05	0,86

der K_H -Wert (s. letzte Reihe der Tabelle) in Abhängigkeit vom SiO_2 -Gehalt der Schlacke aufgetragen ist. Dabei ist K_H nach Gleichung (I)

¹⁾ Vgl. II. Mitteilung. Nur in der Analyse haben wir bei der Fe-Bestimmung eine Änderung vorgenommen. Wir reduzieren jetzt stets mit metallischem Cd nach W. D. TREADWELL, *Helv. chim. Acta* 4 (1921), 551, eine Arbeitsweise, die sich als ausgezeichnet bewährt hat.

aus der Gesamtmenge FeO und NiO in der Schlacke berechnet ohne Rücksicht darauf, ob diese Stoffe frei oder gebunden an SiO₂ vorliegen.

Aus der Tabelle und der Figur ist deutlich ein Absinken der Konstanten mit steigendem Kieselsäuregehalt zu bemerken. Das geht bis zu etwa 12% SiO₂. Von da ab tritt dann aber keine Veränderung mehr ein. Schon ZUR STRASSEN¹⁾ hat einige qualitative

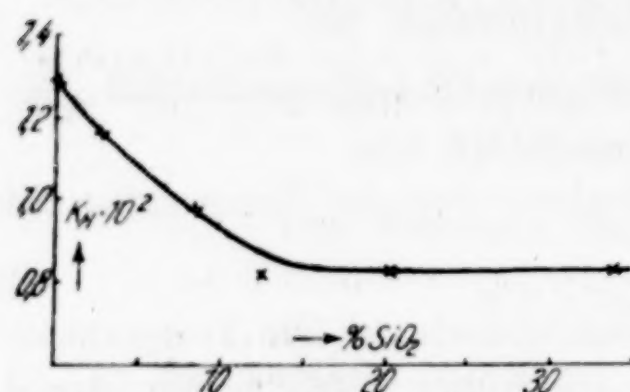


Fig. 1. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom SiO₂-Gehalt

Versuche über die Abhängigkeit der Konstanten vom SiO₂-Gehalt in der Schlacke durchgeführt, und zwar im Gebiet MeO · SiO₂ und MeO · 2 SiO₂ bei 1480°. Er schloß aus seinen Versuchen, daß K_H konstant bleibt, was mit unseren übereinstimmt.

Aus dem Sinken der Konstanten kann man schließen, daß das in die Schmelze eingeführte SiO₂ das FeO oder auch beide Oxyde teilweise bindet und damit dem Gleichgewicht $\text{FeO} + \text{Ni} \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{Fe}$ entzieht. Es muß danach also Ferrosilikat etwas weniger stark in FeO und SiO₂ dissoziiert sein als Nickelsilikat. Mehr läßt sich noch nicht aussagen. Es wäre nun gut, wenn man diesen Befund durch andere Tatsachen erhärten könnte. Das ist aber auch noch nicht möglich. Denn über den Zustand, in dem sich geschmolzene Schlacken befinden, wissen wir praktisch überhaupt noch nichts. Wir können froh sein, daß die hier angewandte Methode uns wenigstens schon ein ganz rohes Bild darüber zu geben vermag, welches Silikat stärker dissoziiert ist. Aber selbst hierbei müssen wir mit unseren Schlußfolgerungen vorsichtig sein. Denn es ist durchaus möglich, daß die Veränderung von K_H gar nicht von der Bildung verschieden fest gebundener Silikate herrührt, sondern einfach daher, daß man von einem lösungsfreien System zu einem mit Lösungsmittel übergeht und damit die Aktivität der Moleküle verändert.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichts bei Anwesenheit von größeren Mengen SiO₂

Hier lag schon eine recht genaue Studie von ZUR STRASSEN²⁾ vor, der bei 1480° das System Fe + Ni-Silikat $\rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Fe-Silikat}$ untersucht hat. Er konnte dabei den einwandfreien Beweis erbringen, daß das Massenwirkungsgesetz in der hier stets benutzten Form

¹⁾ H. ZUR STRASSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930), 209.

²⁾ H. ZUR STRASSEN, l. c.

anwendbar ist. Es war daher nicht mehr notwendig, neue Versuche hierüber anzustellen.

3. Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei Gegenwart von SiO_2

Von besonderem Interesse war die genaue Ermittlung der Temperaturabhängigkeit. Zwar hat auch hierüber ZUR STRASSEN schon einige Aussagen gemacht. Diese stützen sich aber nur auf zwei Einzelbestimmungen, von denen die eine bei 1570° wegen des Tiegelmaterials (Pythagorastiegel) noch nicht einmal gut darstellbar war und daher nur sehr unsicher ist.

Der von uns untersuchte Temperaturbereich war 210° (1450 bis 1660°). Die Zusammensetzung der Einwaage betrug 2 g Fe, 3 g Ni, 3 g FeO, 2 g NiO und 2,1 g SiO_2 . Die Schmelzen waren durchweg schön dünnflüssig mit Ausnahme von Nr. 29 bei 1450° . Bei dieser Temperatur war daher auch eine Zeit von 30 Minuten nötig, bis sich das Gleichgewicht richtig eingestellt hatte. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, während in der Fig. 2 der log

Tabelle 2
Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts bei Gegenwart von SiO_2

Nr.	Temp. in $^\circ\text{C}$	Zeit in Min.	Analyse in %						Mol-% Ni in		$K_H \cdot 10^2$	
			Metall		Schlacke				Metall	Schlacke	gef.	ber.
			Fe	Ni	Fe	Ni	SiO_2	Al_2O_3				
29	1450	30	12,2	88,0	45,0	1,37	23,8	13,9	87,3	2,82	0,42	0,44
33	1480	16	10,1	89,9	40,5	1,80	22,4	18,4	89,4	4,06	0,50	0,50
28	1550	12	8,2	92,2	39,6	3,17	20,1	20,9	91,5	7,08	0,71	0,68
26	1600	6	9,8	90,4	34,4	2,74	34,4	17,4	89,8	7,05	0,86	0,85
30	1660	5	14,6	85,6	36,2	2,23	22,7	25,2	84,8	5,54	1,05	1,07

von K_H gegen die reziproke absolute Temperatur aufgetragen ist. Aus der Figur ist deutlich die lineare Abhängigkeit des $\log K_H$ von $1/T$ zu erkennen. Die dazugehörige Gleichung lautet:

$$\log K_H = -\frac{6300}{T} + 1,29.$$

Berechnet man nach dieser Formel die K_H -Werte, so erhält man die in der letzten Reihe der Tabelle verzeichneten Zahlen, die gut mit den gefundenen übereinstimmen.

In der Figur ist auch der Mittelwert, den ZUR STRASSEN bei der Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit gefunden hat, mit ein-

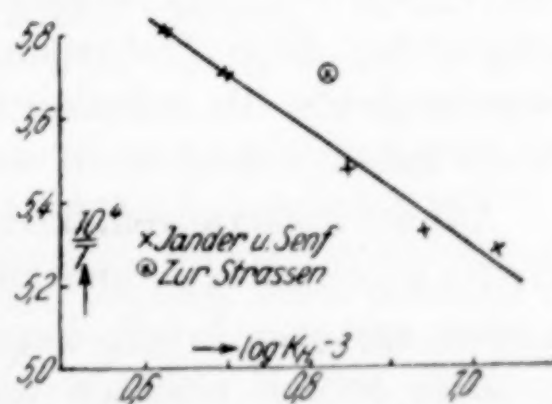


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten

getragen. Wie man sieht, fällt er etwas aus der Kurve heraus. Doch dies läßt sich leicht aus der verschiedenen Temperaturmessung erklären. Während wir optisch die Temperatur bestimmten, benutzte ZUR STRASSEN ein Thermoelement, dessen heiße Lötstelle sich unterhalb des Tiegelbodens befand. Nach Angaben ZUR STRASSEN's betrug die Temperaturdifferenz zwischen dem Thermoelement und dem Inneren des verwandten Tiegels 160° . Der Unterschied von der wahren Temperatur muß daher bei ZUR STRASSEN mindestens $\pm 30-40^{\circ}$ sein, während er bei uns vielleicht $\pm 20^{\circ}$ ist. Die ZUR STRASSEN'schen Werte liegen unseren Versuchen nach nicht bei 1480° , sondern bei 1530° .

Die Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts $\text{Fe} + \text{Ni-Silikat} \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Fe-Silikat}$ ist wesentlich stärker als ZUR STRASSEN aus seinen Versuchen geschlossen hat. Es sind daher auch alle Schlußfolgerungen, die er auf Grund dieser Temperaturabhängigkeit gezogen hat, besonders seine geochemischen Betrachtungen, hinfällig.

Berechnet man nach der Formel

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Q , so erhält man rund 29 kcal. Wenn es auch nicht zulässig ist, so wird man doch geneigt sein, einen Vergleich mit der thermochemisch bestimmten Reaktionswärme anzustellen. Die letztere ist insofern nicht genau bekannt, als die Bildungswärmen der Nickelsilikate noch unbekannt und die der Ferrosilikate noch äußerst unsicher sind. Unter der Voraussetzung aber, daß die Bildungswärmen der Silikate aus den Oxyden beim Nickel und Eisen ähnlich sind, erhält man für die Reaktion



etwa 5 kcal. Wir finden hier also ähnlich große Unterschiede (29 gegenüber 5) wie bei dem silikatfreien System (35 gegenüber 5,3). Die Gründe für diese Diskrepanzen sind bei beiden Gleichgewichten einander gleich. Da wir diese schon in der II. Mitteilung auseinandergesetzt haben, brauchen wir sie hier nicht noch einmal zu wiederholen.

Auf die Folgerungen, die man aus den hier gefundenen Tatsachen betreffs geochemischer und anderer Fragen ziehen kann, werden wir in einer späteren Arbeit eingehen.

Zum Schluß möchten wir der Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft an der Universität Würzburg für den Ankauf der Tiegel auch an dieser Stelle danken.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1933.

Untersuchungen über Jodate

I. Über die Jodate von Al^{+++} , Cr^{+++} und Fe^{+++}

VON A. VON ENDRÉDY

Die Jodate von Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} sind sehr wenig erforscht.¹⁾ Im folgenden werden Herstellung und einige Eigenschaften dieser Verbindungen dargetan. Die beschriebenen Verbindungen sind meistens noch nicht hergestellt worden. Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich auf die Herstellung der normalen Verbindungen $\text{R}^{III}(\text{JO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Materialien und Analyse: Die reinsten Präparate von MERCK und KAHLBAUM wurden benützt, gegebenenfalls nach mehrfacher Umkristallisation.

Analyse. Al^{+++} : Nach vorsichtigem Erhitzen einer abgewogenen Menge des Präparates und darauffolgendem Glühen in einem Quarztiegel als Al_2O_3 bestimmt. Resultate sehr gut, keine Al-Verluste.

Cr^{+++} : Verglühen im Wasserstoffstrome führte nicht zum Ziel, die Bestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: Ungefähr 0,3 g Chromijodat wurde in einer 50 cm³ fassenden Glasschale mit 20 cm³ 10%iger Schwefelsäure versetzt, dann 15 cm³ einer gesättigten Lösung von SO_2 zugefügt, 30 Minuten lang am Wasserbade bedeckt erhitzt, dann auf ein geringes Volumen eingedampft, wieder mit etwas Wasser und SO_2 -Lösung versetzt, erhitzt usw. Dies wurde so lange wiederholt, bis sich kein Jod mehr ausschied. Schließlich wurde die stark eingeeengte Lösung am Sandbade so lange erhitzt, bis dicke Schwefelsäuredämpfe sich zu entwickeln begannen. Dann wurde abgekühlt und der Rückstand in einen 200 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben überspült. Die 80—100 cm³ betragende Lösung wurde mit 1,5—2,0 g reinstem $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ versetzt²⁾ und am Wasserbad erwärmt; nachdem die Lösung sich erhitzte, wurde nochmals 0,2 bis 0,3 g Persulfat hinzugefügt und beobachtet, ob die gelbe Farbe der Lösung tiefer wurde. Wenn auf das Zufügen des Persulfats keine Farbänderung auftrat, so wurde die Lösung bedeckt $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, um das überschüssige Persulfat zu zersetzen. Wenn aber die Farbe sich vertiefte, wurde nochmals Persulfat hinzugefügt und erst dann gekocht, wenn nach erneutem Persulfatzusatz

¹⁾ Über Ferrijodat: ABEGG's Handbuch der anorg. Chemie Bd. IV, Abt. 3, II, S. 306; über Chromijodat ebenda, Bd. IV, Abt. 1, II, S. 131.

²⁾ v. KNORRE, Z. analyt. Chem. 43 (1904), 1; ferner DITTRICH u. HASSEL, Ber. 1903, 288—289.

keine Farbenvertiefung auftrat. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde sie in eine Glasstopfenflasche überführt und nach Zufügung von 10 cm³ 4 n-HCl und 3 g KJ, nach einige Minuten lang dauerndem starkem Umschwenken, mit n/10-Na₂S₂O₃ titriert. 1 cm³ n/10-Na₂S₂O₃ = 1,7337 mg Cr⁺⁺⁺.

Man muß nur darauf achten, daß beim Verdampfen am Sandbad nicht grünes Chromisulfat sich ausscheidet, weil dieses sehr schwierig wieder in Lösung zu bringen ist.

Fe⁺⁺⁺: Beim Verglühen von Ferriodät treten immer geringe Verluste auf. Dementsprechend mußte ich die abgewogene Menge der Verbindung in H₂SO₄-SO₂ lösen, das gebildete HJ abtreiben, das Eisen mit etwas H₂O₂ reoxydieren, mit Ammoniak fällen und bestimmen. Oder aber man löst die abgewogene Probe in konzentrierter Salzsäure (bedecktes Glas!), vertreibt das Chlor und Jod durch Eindampfen am Wasserbade, verdünnt, reoxydiert und fällt mit Ammoniak.

JO₃': Bei den leichtlöslichen Aluminiumsalzen wurde es wie üblich bestimmt. Bei den schwerlöslichen Chrom- und Eisenverbindungen mußte man etwas abweichend verfahren: Eine 250 cm³ fassende Perhydroflflasche wurde mit 20 cm³ Wasser + 20 cm³ 4 n-HCl beschickt, 2 g grob gepulvertes KHCO₃ hineingestreut und nach der Beendigung der Gasentwicklung die Flasche, die praktisch luftfrei war, verschlossen. Unterdessen wurden in einem Glaseimerchen 0,10—0,15 g Substanz abgewogen und erst 3 g KJ, dann Substanz samt Eimerchen in die Flasche geworfen, die Flasche sofort verschlossen und tüchtig geschüttelt, bis die Substanz aus dem Eimerchen vollständig entfernt wurde. Die Lösung stand unter häufigem Umschütteln eine Stunde lang. Sorgt man für gute Schüttelung, so löst sich die Substanz in dieser Zeit quantitativ auf (keine dunklen Partikeln = unzersetzte Substanz in der Lösung). Jetzt entfernt man den Stopfen vorsichtig, spült ihn mit etwas Wasser in die Flasche und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/10-Na₂S₂O₃-Lösung. Selbstverständlich muß man bei Eisenverbindungen den durch Eisen verursachten Thiosulfatverbrauch entsprechend abziehen.

NO₃': wurde nach BUSCH-WINKLER bestimmt.

Spezifisches Gewicht wurde nach WINKLER mittels CCl₄ als Pyknometerflüssigkeit bestimmt.¹⁾

Aluminiumjodatnitrat und Aluminiumjodat

Mischt man möglichst konzentrierte Lösungen von Aluminiumnitrat und Alkalijodat, so erfolgt keine Fällung. Konzentriert man die Lösung am Wasserbade, so fällt Alkalijodat oder Bijodat aus. Auf diesem Wege kann man also kein Aluminiumjodat darstellen.

Löst man aber Aluminiumnitrat und Jodsäure in Äquivalenten (3 : 1), oder im Verhältnis 2HJO₃ : 1 Al(NO₃)₃·9H₂O in wenig Wasser, dampft am Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und läßt über CaCl₂ in luftverdünntem Raum kristallisieren, so kristallisiert aus der sirupdicken Lösung das Aluminiumjodat-

¹⁾ L. W. WINKLER, Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das Chem. Laborat. Stuttgart, Enke 1931, S. 7; über Nitratbestimmung vgl. S. 143.

nitrat, $\text{Al}(\text{JO}_3)_2\text{NO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Das Salz läßt sich aus Wasser unzersetzt umkristallisieren. Unten folgen die Analysen einiger Präparate:

1. Aluminiumjodatnitrat, aus $2\text{HJO}_3 : 1\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hergestellt.
2. „ „ aus $3\text{HJO}_3 : 1\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ „
3. „ „ 1. und 2. mehrmals umkristallisiert.

Präparat	1	2	3	Berechnet
Spez. Gew. $20^\circ/4^\circ$	—	—	2,78	
Al	5,03%	5,04%	5,06%	4,93%
JO_3'	63,73, 63,91%	64,38, 64,49%	64,09, 64,16%	63,96%
NO_3'	—	11,10%	11,10%	11,34%

Das Salz kristallisiert anscheinend in monoklinen Tafeln. Über P_2O_5 in luftverdünntem Raum verliert es kein Wasser. Beim Erhitzen verändert es sich bis 100°C nicht, höher erhitzt wird es teilweise unlöslich, schließlich entwickeln sich Joddämpfe und Stickoxyde, endlich bleibt Al_2O_3 zurück. Das Salz löst sich leicht im Wasser (ungefähr 1 : 1).

Trocknet man aber eine gemischte Lösung von 3 Mol HJO_3 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ am Wasserbade mehrfach ein und wiederholt das Auflösen und Eintrocknen im Vakuum über Schwefelsäure mehrmals, so scheiden sich aus dem erhaltenen Sirup beim Bewegen rosettenartige Kristallgruppen aus, die nach Waschen und Zentrifugieren folgende Zusammensetzung zeigten:

JO_3' gefunden:	78,91%
JO_3' ber. für $\text{Al}(\text{JO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	79,53%

Das Produkt ist also $\text{Al}(\text{JO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, allerdings mit etwas Nitrat verunreinigt.

Versucht man aber entweder lufttrocknes oder feuchtes, frisch-gefälltes Aluminiumhydroxyd in der äquivalenten Menge Jodsäurelösung aufzulösen, so löst sich erstens ein Teil des Aluminiumhydroxyds nicht auf, zweitens kristallisiert die abfiltrierte klare Lösung, die einen Überschuß von Jodsäure enthält, nicht, sondern ergibt beim Eintrocknen eine gummiartige Masse. Entweder ist daran die teilweise Bildung von Bijodat schuld oder aber es beeinflussen anwesende geringe Mengen von HNO_3 die Kristallisation günstig. Diese Frage und überhaupt die Herstellung von Aluminiumjodat wird noch weiter untersucht.

Chromijodat und seine Hydrate

Mischt man wäßrige, möglichst konzentrierte Lösungen von $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und Alkalijodat, so entstehen grüne voluminöse Fällungen, die Alkali enthalten. Die Verhältnisse sind ähnlich wie bei dem später zu behandelnden Ferrijodat.

Benützt man aber Jodsäure anstatt Alkalijodat, so entsteht in der Kälte, gleichgültig ob aus saurer, stöchiometrisch neutraler, verdünnter oder konzentrierter Lösung gefällt wird, eine grüne, voluminöse Fällung, die sich schlecht absetzt und nach Filtrieren und Auswaschen in der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, Chromijodat-Pentahydrat, $\text{Cr}(\text{JO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ darstellt. Unten folgen die Analysen einiger Präparate.

1. Chromijodat aus 4,00 g ($\frac{1}{100}$ Mol) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 5,30 g ($\frac{3}{100}$ Mol) Jodsäure. Chrominitrat gelöst in 45 cm³ Wasser + 5 cm³ 4 n-HNO₃ un 15 cm³ Wasser + 5 cm³ 4 n-HNO₃. Der Niederschlag ist einige Sekunden lang graublau, dann wird er grün. Nach mehrtägigem Stehen filtriert. Gelöst bleiben ungefähr 30⁰/₀.

2. Chromijodat, Ansätze wie oben, nur ohne Salpetersäure. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 200 cm³, HJO₃ in 50 cm³ Wasser gelöst. Beide Präparate an der Luft zwischen Filtrierpapier getrocknet. Farbe grün, die trockenen Präparate geben leicht zerdrückt ein feines Pulver, das unter dem Mikroskop keine Kristalle zeigt.

Präparat	1.	2.	Berechnet
Cr ⁺⁺⁺	7,90 ⁰ / ₀	7,95 ⁰ / ₀	7,80 ⁰ / ₀
JO ₃ '	79,12, 79,07, 79,03 ⁰ / ₀	78,51, 78,63 ⁰ / ₀	78,69 ⁰ / ₀

Allerdings zeigt Präparat 1 einen etwas geringeren Wassergehalt, was auf eine geringe Dehydratation wegen der hohen Säurekonzentration deutet.

Trocknet man dieses grüne Pentahydrat bei 100°C im Dampftrockenschranke oder über P₂O₅ im luftverdünnten Raum, so verliert es genau 3 Mole Wasser. Einige Angaben darüber sollen hier folgen. Das Material war Präparat 1.

Verlust	Analyse der P ₂ O ₅ -trockenen Substanz	
	Gefunden	Berechnet für $\text{Cr}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Im Trockenschranke bei 100°: 8,18 ⁰ / ₀		
Über P ₂ O ₅ im luftverd. Raum: 8,05 ⁰ / ₀	Cr: 8,56 ⁰ / ₀	8,49 ⁰ / ₀
Berechnet für 3 Mole H ₂ O: 8,10 ⁰ / ₀	JO ₃ ': 85,59, 85,49 ⁰ / ₀	85,63 ⁰ / ₀

Das so hergestellte Dihydrat ist ein dunkelgrünes, kompaktes Pulver. Dampft man die Mutterlaugen von der Pentahydratherstellung auf dem Dampfbade ein, so fällt beim Eintrocknen das in diesen Laugen gelöste Chromijodat als Dihydrat in Form eines dunkelgrünen, scheinbar kristallinen Pulvers aus.

Führt man die in saurer Lösung ausgeführte Fällung bei Siedetemperatur aus oder erhitzt man die Fällung samt Mutterlauge längere Zeit am Dampfbade, so erhält man eine etwas dunkler grüne und kompaktere Fällung als das Pentahydrat. Die folgenden Ver-

suche waren gleich angesetzt wie Versuch 1, nur wurde bei 3. die Fällung bei Siedehitze ausgeführt und bei 4. wurde der Niederschlag samt Mutterlauge längere Zeit am Wasserbade erhitzt.

3.	4.	Berechnet für $\text{Cr}(\text{JO}_3)_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
JO_3' : 79,64%	79,60%	79,77%

Der so dargestellte Niederschlag ist also ein $4\frac{1}{2}$ -Hydrat. Ob noch mehrere Hydrate von Chromijodat existieren, ist zweifelhaft. Allerdings ist die stabile Form des Chromijodats das Dihydrat.

Alle Hydrate des Chromijodats sind in Wasser wenig löslich. Größere Mengen Salpetersäure fördern die Auflösung.

Versucht man Chromijodathydrat (gleichgültig welches) vollkommen zu entwässern, so zersetzen sich die Präparate beim Erhitzen: über 130°C beginnt die Bildung von Chromsäure, Entwicklung von Jod usw., so daß wasserfreies Chromijodat durch Erhitzen nicht dargestellt werden kann. Selbst wenn man im Wasserstoffstrome erhitzt, kann man Verluste durch CrO_3 -Bildung nicht vermeiden. Durch Laugen wird Chromijodat augenblicklich zersetzt, es bildet sich Alkalijodat und Chromihydroxyd bzw. bei genügender OH' -Konzentration Chromit. Beim Kochen mit Lauge wird auch Chromat gebildet.

Ferrijodat

Ferrijodat wurde am eingehendsten untersucht. Mischt man eine molare, stöchiometrisch neutrale Lösung von Ferrinitrat und $\frac{3}{10}$ molare Kaliumjodatlösung, so fällt ein hellfleischfarbener Niederschlag aus, welcher, obwohl voluminös, leicht zu filtrieren und auszuwaschen ist. Die Analysen mehrerer solcher Niederschläge gaben schwankende Zahlen. Die Niederschläge sind zweifelsohne verunreinigte Eisen-Kalium-Doppeljodate. Diese Frage wurde aber weiter nicht untersucht.

Aus Kaliumbijodat und Ferriammoniumsulfat erhielt ich aber einen Niederschlag, der fast reines Ferrijodat war. 4,82 g ($\frac{1}{100}$ Mol) $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ wurde in 20 cm^3 Wasser und 4 cm^3 molarer Schwefelsäure gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von $\frac{1.5}{100}$ Molen (5,85 g) $\text{KH}(\text{JO}_3)_2$ in 70 cm^3 Wasser unter Umrühren versetzt. Es fiel ein hellfleischfarbener, voluminöser Niederschlag aus. Niederschlag samt Mutterlauge wurde mehrere Tage im Wasserbade erhitzt. In dieser Zeit verwandelte sich der Niederschlag in eine harte, dichte, gelbgrüne Kruste, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde.

Trocken stellt die Substanz nach leichtem Pulvern ein hellgrünes, unter dem Mikroskop keine Kristalle zeigendes Pulver dar. Die Analyse ergab:

Fe:	9,80%	ber. für $\text{Fe}(\text{JO}_3)_3$:	9,62%
JO_3 :	88,90%		90,38%
K:	0,47%	(als Verunreinigungen)	
H_2O :	0,50%		

Dadurch wurde der Weg zur Herstellung reinen Ferrijodats gezeigt. Am besten geht man von Ferrinitrat und Jodsäure aus.

Es ist gleichgültig, ob man von stöchiometrisch fast neutraler oder saurer Lösung ausgeht. Wichtig ist nur, von ziemlich konzentrierten Lösungen auszugehen, weil man so die dichtesten Niederschläge erhält. Auch hoher Säuregehalt begünstigt gute Ausbildung des Niederschlages. Unten folgen einige Versuche. Immer wurde $\frac{1}{100}$ Mol Ferrinitrat (4,04 g) und etwas (0,04—0,05 g) mehr als $\frac{3}{100}$ Mole (5,28 g) Jodsäure angewandt.

1. Ferrinitrat gelöst in 15 cm³ Wasser + 3 Tropfen konzentrierte HNO_3 ; Jodsäure gelöst in 10 cm³ Wasser; Eisenlösung in die Jodsäurelösung getropft. Wenn die Hälfte der Eisenlösung zuge tropft ist, entsteht ein käsiger, weißer Niederschlag, schließlich wird die ganze Flüssigkeit zu einem Brei. Es wurden 10 cm³ Wasser zugefügt, umgeschüttelt und das Ganze eine Woche lang im Wasserbade erhitzt. Der Niederschlag setzte sich gut ab. Er wurde mit Wasser gewaschen und am Ton über CaCl_2 , schließlich über P_2O_5 im luftverdünnten Raum getrocknet. Hellgrünes, unter dem Mikroskop nicht kristallines Pulver.

Gebraucht man $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ anstatt $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, so verläuft die Herstellung ähnlich, auch die erhaltene Verbindung ist die gleiche.

2. Ferrinitrat in 20 cm³ 4 n- HNO_3 , Jodsäure in 20 cm³ Wasser gelöst, die Ferrinitratlösung wird aus einer Tropfbürette unter Umschwenken der siedenden Jodsäurelösung tropfenweise zugefügt. Intensiv gelbgrüner, gut absetzender Niederschlag. Scharf zentrifugiert, über P_2O_5 im luftverdünnten Raum getrocknet. Intensiv grüngelbes, feines Pulver.

3. Wie 2., doppelte Menge.

4. Wie 2., nur Jodsäure in 15 cm³ Wasser + 5 cm³ 4 n- HNO_3 gelöst, nach dem Zufügen von jedem Tropfen Eisennitratlösung kurz gekocht und am Ende in siedendem Wasser eine Stunde lang erhitzt. Ferrijodat fällt als intensiv-gelbes, grobes Pulver aus. Getrocknet usw. wurde es wie bei 2.

Die Analysen der eben beschriebenen Präparate ergaben:

	1.	2.	3.	4.	Ber. für $\text{Fe}(\text{JO}_3)_3$
Dichte $20^\circ/4^\circ$	—	4,85	4,85	4,76	—
Fe^{+++}	9,72, 9,73	9,64	9,40, 9,40	9,46	9,62%
$\text{J}_3\text{O}'$	89,83	90,15, 90,21	90,61, 90,32	90,42, 90,18	90,38%

Alle vier Präparate stellen also reines Ferrijodat dar. Drei davon sind auch äußerlich gleich, das vierte unterscheidet sich sowohl äußerlich, wie auch der Dichte nach. Präparat 4 zeigt unter dem Mikroskop sphärolithische Gebilde.

Ferrijodat kann ohne Zersetzung in einem trockenen Luftstrom bis 130°C erhitzt werden. Erhitzt man über 130°C , so beginnt die Zersetzung. Die Substanz färbt sich braun, dann entwickeln sich Joddämpfe, die Masse wird schwarz, und schließlich hört die Entwicklung von Joddämpfen auf. Bei beginnender Rotglut geht plötzlich der Rest des Jods fort und es bleibt Fe_2O_3 zurück. Mit den Joddämpfen verflüchtigt sich immer etwas Eisen, weil alle Rückstandsbestimmungen etwas zu niedrige Werte gaben, z. B. bei den Versuchen 3 und 4.

	3.	4.
Eisen direkt ermittelt	9,40	9,46% Fe^{+++}
Eisen aus dem Rückstande ermittelt . .	9,29	9,22% Fe^{+++}

Wahrscheinlich bildet sich etwas FeJ_2 , welches flüchtig ist. Ferrijodat ist rein nicht lichtempfindlich, ausgenommen, wenn Spuren leicht oxydabler organischer Stoffe anwesend sind; z. B. bei der Wiederholung von Versuch 4 wurde das Ferrijodat zum Trocknen mit Alkohol und Äther behandelt und scharf abgesaugt. Es zeigten sich keine Spuren einer Zersetzung, aber binnen einer Woche färbte sich das Präparat braun und hatte einen niedrigeren Wirkungswert. Interessant war, daß aus dem braunen Präparat mit CCl_4 kein Jod gelöst werden konnte.

Ferrijodat addiert bei zweimonatlichem Stehen mit Pyridin kein Pyridin.

Ferrijodat ist in Wasser wenig löslich. Aus der gewöhnlichen Form (Versuche 1—3) lösten sich bei orientierenden Versuchen $6,2 \cdot 10^{-4}$ g Mole/Liter, aus der pulvrigen (Versuch 4) β -Form $5,7 \cdot 10^{-4}$ g Mole/Liter bei 20°C .

Verdünnte H_2SO_4 löst es schwierig, konzentrierte zersetzt es langsam. Verdünnte HNO_3 löst nicht, konzentrierte greift sehr schwer an. Salzsäure mittlerer Konzentration zersetzt es langsam, konzentrierte schnell, unter Chlorentwicklung und Jodabscheidung.

Alkalilaugen zersetzen Ferrijodat momentan in $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Alkalijodat.

Ferrijodat löst sich nicht in konzentrierter wäßriger Jodsäurelösung, bildet also unter normalen Bedingungen kein Bijodat.

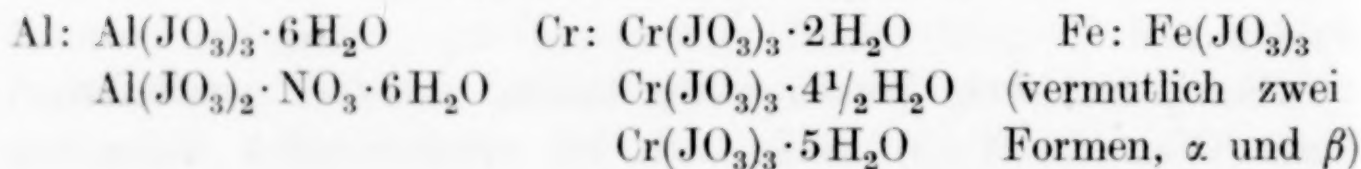
Ob Hydrate von Ferrijodat existieren, ist noch nicht genau festgestellt worden. Allerdings erhielt ich einmal, wo eine Eisennitratlösung genau nach der R. J. MEYER'schen Thoriumfällung¹⁾ gefällt wurde, einen weißen Niederschlag, welcher im lufttrockenen Zustande nach der Analyse vielleicht ein Dihydrat des Ferrijodats ist. Jedenfalls wird die Frage noch weiter untersucht.

Die Anwendbarkeit der Jodatfällung von Eisen in der Analyse

Sehr verlockend war es, die Möglichkeit auszunutzen, die sich im enormen Löslichkeitsunterschiede zwischen Eisen- und Aluminiumjodat bietet. Ich stellte Versuche an, diese Frage klarzulegen. Die Resultate sind die folgenden: Arbeitet man in neutraler Lösung mit einem entsprechenden Überschuß an Alkalijodat und ist die Eisenlösung nicht sehr verdünnt, so ist die Fällung des Eisens vollständig. Der Niederschlag ist aber sehr unhandlich. Arbeitet man ähnlich wie MEYER bei Th in stark salpetersaurer Lösung, so ist die Fällung unvollständig und der Niederschlag gut zu behandeln. Arbeitet man in siedender Lösung, so entstehen bei stöchiometrisch neutralen Lösungen braune voluminöse Niederschläge und die Fällung wird wieder unvollständig. In schwach salzsaurer Lösung geben noch $30 \mu\text{g Fe}^{+++}/\text{cm}^3$ eine deutliche Fällung. Für quantitative Zwecke ist demnach die Fällung des Eisens als Jodat nicht brauchbar. Zu einer qualitativen Reaktion kann sie gebraucht werden, obwohl sie nicht charakteristisch ist, weil Ti, Zr, Th usw. die gleiche Reaktion geben.

Zusammenfassung der Resultate

Es wurden die folgenden Jodate hergestellt:



Die Verbindungen zeigen sehr schön die Abhängigkeit der Eigenschaften von den Ionenradien und der Elektroaffinität. Mit steigenden Ionenradien und fallender Elektroaffinität fällt die Stabilität der Hydrate und sinkt die Löslichkeit. Allerdings ist der Sprung

¹⁾ R. J. MEYER u. M. SPETER, Chem.-Ztg. 1910, 306.

zwischen Eisen und Chrom in der Löslichkeit viel geringer, als zwischen Chrom und Aluminium.

Das ergibt sich zwanglos aus den Ionenradiendifferenzen. Auch die stabilen Hydrate folgen in einem Raume mit dem praktischen Dampfdruck 0 (über P_2O_5) dieser Gesetzmäßigkeit. Die folgende kleine Tabelle zeigt zusammenfassend diese Gesetzmäßigkeiten.

Metallionen	Al^{+++}	Cr^{+++}	Fe^{+++}
Ionenradius (n. GOLDSCHMIDT ¹⁾) in Å	0,57	0,63	0,65
Konstante der Hydrolyse: $(\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{OH})\text{H}$ $\text{R}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ als Maß			
der Elektroaffinität ²⁾	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$24,8 \cdot 10^{-4} (K_{25})$
Stabile Hydrate bei Dampf- druck 0—20°C	6 —	2 —	wasserfrei
Löslichkeit (qualitativ)	(1 : 1)	schwer	Mittel $6 \cdot 10^{-4}$ g/Mol/L.

Der Konstitution nach sind die Aluminiumverbindungen Salze von Hexaquokationen, bei den Chromverbindungen kann man auf Grund der bisherigen Versuche die Konstitution nicht feststellen, und das Eisensalz ist wahrscheinlich ein Komplex, ähnlich dem Ferriphosphat.

Interessant ist aber der Einfluß auf die Ausbildung des Kationenkomplexes. Während die Nitrate aller drei Metalle gleiche Konstitution haben, und Derivate von Hexaquokationen sind, läßt das stark „beanspruchte“ Jodation nur beim Al^{+++} die Ausbildung von $(\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$ zu, bei Cr^{+++} dürfte wahrscheinlich das Anion enthaltende komplexe Kation vorliegen und beim Eisen kein stabiles Hydrat, sondern das Anhydrid als stabile Form auftreten. Bei den Nitraten habe ich durch Trocknen über P_2O_5 bewiesen, daß der stabile Kern dieser Enneahydrate das Hexahydrat ist.

Was die zwei Formen des Eisenjodats, α mit $D_{20^\circ/4^\circ} = 4,85$ und β mit 4,76 betrifft, so benötigen diese noch eine eingehendere Untersuchung.

Bijodate von Eisen und Chrom konnten unter normalen Bedingungen nicht hergestellt werden. Beim Aluminium ist vielleicht die Möglichkeit der Herstellung eines Bijodats vorhanden.

Herrn Direktor des Versuchswesens, Dr. KOLOMAN EMSZT, danke ich für sein wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. 1927, 1263.

²⁾ ABEGG-AUERBACH, Handb. d. anorg. Chemie Bd. IV, 1. Abt. II, S. 81.

Budapest, Mai 1933. *Agrochemisches Laboratorium der Kgl. Ung. Geologischen Anstalt.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1934.

Bemerkung zu unserer Arbeit: Gewinnung von reinem Schwefelwasserstoff, Tensionen und Dichten

(Das Atomgewicht des Schwefels)

VON A. KLEMENC UND O. BANKOWSKI

In einem längeren Artikel beschäftigt sich Herr T. BATUECAS¹⁾ mit der im Titel genannten Arbeit²⁾, zu welcher Bemerkungen über gewisse experimentelle und theoretische Stellen vorgebracht werden, die „n'ayant pas une importance fondamentale“ doch immerhin zu beachten wären.

Es wird zunächst die Verwendung des von M. MAVERICK bestimmten Wertes $1 + \lambda$ für Schwefelwasserstoffgas kritisiert und am Schluß der Ausführungen der Wunsch, daß jeder Forscher der Einheitlichkeit halber selbst den Wert bestimme, ausgesprochen. Wie wir ausdrücklich in unserer Arbeit angeben, handelt es sich bei uns weniger um die Bestimmung der absoluten Größe des Atomgewichtes des Schwefels, als vielmehr darum, aus der Übereinstimmung des von uns ermittelten Wertes mit dem gravimetrischen, Schlüsse auf die Reinheit unseres Gases ziehen zu können. Der von M. MAVERICK bestimmte Wert genügt völlig für diesen Zweck. Nimmt man an, das von M. MAVERICK hergestellte Gas enthielt 3% Kohlendioxyd, was sicher zu hoch ist, so liegt der dadurch bedingte Fehler bei 0,1‰ für $1 + \lambda$ innerhalb der möglichen Versuchsfehler.

Beachtenswerter ist der zweite Einwand, warum wir nicht selbst den Wert $1 + \lambda$ bestimmt haben. Wir haben mit Überlegung von einer Neubestimmung abgesehen, da unseres Erachtens nach damit kein Vorteil entstanden wäre. Solange es nämlich nicht gelingt, die Ablesegenauigkeit bei den Druckmessungen auf etwa $\frac{2}{1000}$ mm zu steigern, kann man keine Werte von $1 + \lambda$ erhalten, die zu Atomgewichtswerten führen, in denen der Fehler kleiner als etwa 4 in 10,000 wäre. Wir haben dies auch sogleich erkannt und sind in Wien

¹⁾ F. BATUECAS, Journ. chim. physique **30** (1933), 482.

²⁾ A. KLEMENC u. O. BANKOWSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 343.

mit umfangreichen Vorarbeiten beschäftigt, hier weiterzukommen. Es kann bereits in dieser Richtung auf einen bemerkenswerten Erfolg hingewiesen werden.¹⁾

Der Vorgang, daß wir bei unserer Methode nicht die gesamte abgemessene Gasmenge, sondern nur einen sehr großen Teil davon zur Wägung bringen, ist, wie wir selbst betonen, ein Schönheitsfehler, der weit hinter der Versuchsgenauigkeit zurückbleibt. Er ist übrigens apparativ vollkommen zu vermeiden.

Es wird uns vorgehalten, daß es besser gewesen wäre, die alte Ballonmethode zu verwenden. Wir haben indessen nach reiflicher Überlegung uns entschlossen, diese nie zu verwenden. Sowohl PH. A. GUYE als auch E. MOLES geben in verschiedenen Arbeiten an, daß bei der Ballonmethode erhebliche Schwierigkeiten bei der Wägung auftreten. Das stundenlange Verweilen des Ballons in feingeschabtem Eise erfordert die gleiche Behandlung des Gegenkolbens, und auch dann sind noch Inkonstanzen im Gewichte durch die Lösung von Glas im Wasser zu gewärtigen. Nach unserem Vorgange dagegen kommt das gewogene Gefäß nur mit Luft in Berührung, so daß die oben angeführten Fehlerquellen wegfallen.

Wir können nicht verstehen, wieso bei der reinen Ballonmethode eine Berücksichtigung des Wertes $1 + \lambda$ nicht ebenso notwendig ist wie bei uns, sobald man den Ballon zu Drucken bis zu etwa 1 Atm. anfüllt und das Bestehen unserer Gleichungsfolge 1—4 zugibt.

Es muß zugegeben werden, daß wir nicht alle Daten mitgeteilt haben, welche eine volle Nachrechnung unserer Werte gestatteten. Der Grund liegt darin, daß wir uns kurz zu fassen haben und die sehr voluminösen Gleichungen, welche nur Zwischenresultate liefern, auslassen müssen. Der schädliche Raum zwischen Ballon und Manometer betrug 6 cm^3 und ist nach der allgemeinen Gleichung reduziert worden. Der hier gemachte Fehler ist kleiner als $0,03\text{‰}$, das Volumen v der Gleichung (5), braucht überhaupt nicht korrigiert zu werden, da gleiche Temperatur bei V_{K_2} und v_1 vorhanden.

Wir verwendeten bei den Druckeinstellungen keine Hähne. Die Niveaueinstellung wurde durch ein sehr feines Schraubengewinde, an welchem sich das Niveaugefäß befand, bewerkstelligt. Ein Luftfänger war im Vakuumschenkel vorhanden, Glasspitzen haben gegen eine geeichte Glasskala keine Vorteile. Der Durchmesser unseres Manometers war 12 mm, wir waren also nach dem oben Mitgeteilten

¹⁾ A. KLEMENC, O. BANKOWSKI u. STULLA-GÖTZ, Naturw. 22 (1934), 10.

(Fußnote) keinesfalls frei von Kapillarwirkungen. Unser Fehler deckt sich mit dem anderer Autoren auf diesem Gebiete, die ebenfalls Röhren zwischen 10—14 mm Durchmesser verwendeten.

Es ist nicht überflüssig, bei Wägungen des Gases mit Gegenkolben die Korrektur auf das Vakuum anzubringen. Es ließ sich nicht vermeiden, daß das Gegengewicht sich um 8 cm^3 (bei etwa 2000 cm^3 Gesamtvolumen) vom gewogenen Kolben unterschied. Während der Reihe unserer Messungen schwankte die Luftdichte zwischen 0,00118 und 0,00123. Der Unterschied im Auftrieb von 8 cm^3 war also im Extremfalle 0,4 mg. Da die gewogene Gasmenge etwa 3 g betrug, bedeutet diese Auftriebsgröße eine Korrektur von 1,3 in 10^4 , die natürlich nicht mehr vernachlässigt werden darf. Daß wir den Auftrieb der Platinalgewichte extra in Rechnung stellen, war berechtigt, da wir sie nicht relativ auf Messing, sondern absolut unter Auftriebsberücksichtigung geeicht hatten.

Bei der Korrektur des Gewichtes der Gasvolumina und bei der Bestimmung der Volumina durch Auswägung mit Wasser haben wir durch Umrechnung auf die Normalschwere (Faktor 0,9998025) eine überflüssige Arbeit gemacht, die sich im Ergebnis in der wichtigen Endgleichung

$$L_N = \frac{10^3 G_N^{\text{Gas}}}{V_N^{(r)}}$$

wieder heraushebt, denn der Index N bedeutet ja die Reduktion auf Normalschwere.

Die dankenswerte Kritik des Herrn BATUECAS hat uns in vielen belehrt, aber danach Änderungen in dem von uns gegebenen Werten über das Schwefelwasserstoffgas vorzunehmen, ist kein Grund vorhanden.

Wien, *I. Chemisches Laboratorium (Anorganische Abteilung) der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1934.

Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen

XXII. Mitteilung

Über Iso- und Heteropolyvanadinsäuren, Purpureo- und Luteophosphorvanadate; ein Beitrag zur Klärung der Frage nach dem Aufbauprinzip und der Konstitution der Heteropolyverbindungen

VON GERHART JANDER, KARL FRIEDRICH JAHR UND HANS WITZMANN

Mit einer Figur im Text

I. Zusammenhang und Ziel der vorliegenden Untersuchung

Die Phosphorsäure, Arsensäure, Perjodsäure und andere mittelstarke, sauerstoffhaltige Säuren vermögen in saurer Lösung mit der Molybdänsäure bzw. Wolframsäure zu charakteristischen, mehr oder weniger stark komplexen Doppelverbindungen, den sog. „Heteropolysäuren“, zusammenzutreten. Die Analyse solcher typischer Heteropolysäuren ergibt, daß in ihnen recht häufig entweder 6 oder 12 einfache Molybdän- bzw. Wolframsäuren mit je einem Mol Phosphorsäure, Perjodsäure usw. verbunden sind. MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM¹⁾ erklären diese Bevorzugung der Sechszahl in Anlehnung an die WERNER'sche Koordinationslehre dadurch, daß sie sich die Heteropolysäuren von hypothetischen „Stammsäuren“ abgeleitet denken — z. B. $H_7[PO_6]$, $H_5[JO_6]$ —, deren 6 um das zugehörige „Zentralatom“ symmetrisch im Raum verteilte Sauerstoffatome entweder durch $(MoO_4)^{--}$ bzw. $(WO_4)^{--}$ oder aber durch $(Mo_2O_7)^{--}$ bzw. $(W_2O_7)^{--}$ Gruppen ersetzt sein sollen. Nach dieser Hypothese ist also die an den typischen Heteropolyverbindungen beobachtete Sechszahl der unmittelbare Ausdruck des koordinativen Verhaltens des Zentralatoms der zugrunde liegenden Stammsäure, also z. B. des Phosphors oder des Jods.

Neuere experimentelle Untersuchungen, über die wir²⁾ kürzlich berichteten, haben diese von COPAUX, MIOLATI und ROSENHEIM

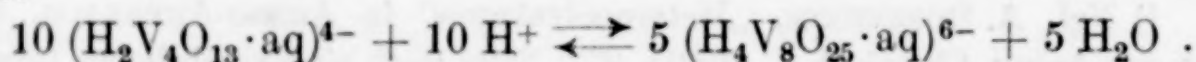
¹⁾ Vgl. A. ROSENHEIM, „Heteropolysäuren“ in ABEGG-AUERBACH, Handbuch der Anorg. Chemie 4, I₂ (1921), 977. Hier auch ein ausführliches Literaturverzeichnis.

²⁾ G. JANDER u. H. WITZMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 214 (1933), 145; 214 (1933), 275; 215 (1933), 310.

entwickelten Vorstellungen über die Struktur der Heteropolysäuren nicht bestätigen können. Sie ergaben vielmehr, daß die Heteropolysäuren mehr oder minder feste Doppelverbindungen sind, als deren Bausteine einerseits die Phosphorsäure, Perjodsäure, Tellursäure usw., andererseits aber die in saurer Lösung allein existenzfähigen Isopolysäuren des sechswertigen Molybdäns bzw. Wolframs, nämlich die Hexamolybdänsäure bzw. Hexawolframsäure, fungieren. Hiernach ist also die an den Heteropolymolybdänsäuren bzw. -wolframsäuren beobachtete Sechszahl nicht eine Folge des koordinativen Verhaltens vom Zentralatom der „Stammsäure“, sondern lediglich gegeben durch den Aggregationsgrad 6 der in sauren Wolframat- bzw. Molybdatlösungen auftretenden Isopolysäureanionen. Isopolysäuren, die in saurer Lösung einen anderen Aggregationsgrad besitzen, werden daher auch, z. B. mit der Phosphorsäure, in anderen Zahlenverhältnissen zusammentreten müssen, während nach der Hypothese von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM stets die Bevorzugung der Sechszahl zu erwarten ist.

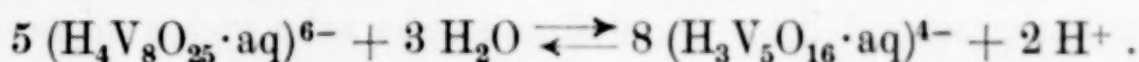
Experimentell entscheiden läßt sich diese Frage am Beispiel der Phosphorvanadinsäuren. Um das verständlich zu machen, müssen wir zunächst an einige interessante Beobachtungen erinnern, die wir an Lösungen vanadinsaurer und polyvanadinsaurer Salze machen konnten, und über die wir vor kurzem ausführlicher in dieser Zeitschrift¹⁾ berichtet haben.

In Alkalivanadatlösungen steigender $[H^+]$ beobachtet man nacheinander das Auftreten von Mono-, Di-, Tetra- und Pentavanadinsäureionen. Während die Umwandlung der Mono-, Di- und Tetra- vanadinsäuren ineinander bei Erhöhung bzw. Verringerung der $[H^+]$ augenblicklich und ohne sichtbare Farbänderung erfolgt, ist die Entstehung der Pentavanadinsäure aus der Tetravanadinsäure eine langsam verlaufende Zeitreaktion. Säuert man die farblose Tetra- vanadatlösung an, so beobachtet man zunächst eine Dunkelrotbraunfärbung, die aber bald heller wird und in die Orangefarbe der Pentavanadatlösungen übergeht. Die nähere Untersuchung dieser Erscheinung ergab, daß primär zwei Tetravanadationen in augenblicklich verlaufender Reaktion zur Oktovanadinsäure zusammentreten:



¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49; **212** (1933), 1.

Diese intermediär auftretende Oktovanadinsäure ist aber unbeständig und wird in sekundärer Reaktion hydrolytisch gespalten. Das beständige Endprodukt dieser langsam verlaufenden Hydrolyse ist die Pentavanadinsäure:



Es gelingt nun aber, durch Zugabe von Phosphorsäure die in reinen Isopolyvanadatlösungen unbeständige Oktovanadinsäure zu stabilisieren; beide Säuren treten offenbar zu mehr oder weniger lockeren Verbindungen noch höherer Ordnung zusammen. Wurde solchen bleibend tiefdunkelbraunrot gefärbten, phosphorsäurehaltigen Vanadatlösungen Gelegenheit gegeben, in Natriumphosphatlösungen gleicher $[\text{H}^+]$ und gleicher Phosphationenkonzentration hineinzudiffundieren, so ließ sich ein Diffusionskoeffizient und damit ein Molekulargewicht ermitteln, das die Annahme der Existenz einer Oktovanadinsäure vollauf bestätigte. Charakteristisch für solche durch Phosphorsäure stabilisierten, dunkelrotbraunen Oktovanadatlösungen ist ihre Reaktion mit überschüssiger Natronlauge. Sie werden augenblicklich entfärbt, da die Oktovanadationen unmittelbar in die in den alkalischen Lösungen beständigen, farblosen Vanadationen aufgespalten werden. Demgegenüber reagieren die Ionen der Pentavanadinsäure in der Kälte nur außerordentlich langsam mit überschüssiger Lauge.

Stärker angesäuerte Vanadatlösungen sind blaßgelb gefärbt. In ihnen bildet das fünfwertige Vanadin nicht mehr Isopolyvanadationen, sondern es liegt hier als Bestandteil von Kationen etwa vom Typus $(\text{VO}_2 \cdot \text{aq})^+$ oder $(\text{VO} \cdot \text{aq})^{+++}$ vor, die den sog. „Vanadansalzen“ zugrunde liegen. Die Vanadanionen sind in ihrem gesamten Existenzbereich (in stärker sauren Lösungen) nicht aggregiert, sondern einfach molekular.

Aus phosphorsäurehaltigen Vanadatlösungen sind nun schon von BERZELIUS¹⁾, später besonders von FRIEDHEIM und ROSENHEIM²⁾³⁾ Verbindungen erhalten worden, die zugleich Phosphorsäure und Vanadinsäure enthielten und als heteropolysaure Salze betrachtet wurden. Dabei konnten zwei charakteristische Verbindungsreihen unterschieden werden, und zwar 1. tief dunkelrotbraun gefärbte, von FRIEDHEIM als „Purpureosalze“ bezeichnete Verbindungen, die aus

¹⁾ J. J. BERZELIUS, Lehrbuch, V. Aufl. III, 1057.

²⁾ C. FRIEDHEIM, Ber. **23** (1890), 1532, 2600; Z. anorg. Chem. **5** (1894), 437.

³⁾ A. ROSENHEIM u. M. PIECK, Z. anorg. u. allg. Chem. **98** (1916), 225.

weniger sauren, phosphorsäureärmeren Lösungen kristallisierten, und 2. hellgelb bis grüngelb gefärbte, von FRIEDHEIM „Luteosalze“ genannte Verbindungen, die aus stärker sauren und stärker phosphathaltigen Lösungen gewonnen wurden. Die Purpureoverbindungen enthielten entsprechend ihrer Darstellungsweise sehr viel weniger Phosphorsäure auf eine Vanadinsäure als die Luteosalze.

Diese Verbindungen, vor allem die „Purpureosalze“, lassen sich aber in das von MIOLATI, COPAUX und ROSENHEIM gegebene System der Heteropolysäuren nur höchst unbefriedigend einordnen, denn die von den genannten Forschern nach der WERNER'schen Koordinationslehre erwartete Verhältniszahl 6 ist hier vielfach nicht zu erkennen.

Dieser Mißerfolg der bisher allgemein angenommenen Theorie über den Aufbau der Heteropolysäuren erschien uns nicht weiter verwunderlich, da wir nach unseren Erfahrungen an den Heteropolywolframsäuren und Heteropolymolybdänsäuren erwarten mußten, daß sich die verschiedenen Phosphorvanadinsäuren aus x Molekülen Phosphorsäure und y Molekülen Oktovanadinsäure zusammensetzen, daß also nicht die Zahl 6, sondern die Zahl 8 für den Aufbau dieser Verbindungen von besonderer Bedeutung ist.

Unsere im folgenden beschriebenen Versuche hatten nun zunächst das Ziel, durch Molekulargewichtsbestimmungen, die wir an einer großen Zahl phosphorsäurehaltiger Vanadatlösungen verschiedener $[H^+]$ nach der Diffusionsmethode durchführten, die Natur der in diesen Lösungen existierenden Vanadinverbindungen zu ermitteln und die bereits aus unseren früheren Versuchen folgende Existenz einer Oktovanadinsäure nachzuprüfen. Umfassende präparative und analytische Untersuchungen sollten sodann die Ergebnisse der Diffusionsversuche ergänzen und insbesondere die Frage entscheiden, ob die dunkelroten „Purpureophosphorvanadate“ wirklich die vermutete Zusammensetzung von Salzen der „ x -Phosphorsäure- y -Oktovanadinsäure“ besitzen.

II. Die Diffusionsversuche

Die Diffusionsversuche wurden in der bereits mehrfach¹⁾ beschriebenen Weise an Lösungen durchgeführt, die alle 0,1-molar an „Natriummetavanadat“ $NaVO_3 \cdot aq$, 0,1-molar an „Dinatriumphosphat“ $Na_2HPO_4 \cdot aq$ und 1-molar an Natriumperchlorat waren. Die $[H^+]$ dieser Lösungen wurde durch Zugabe wechselnder Mengen von

¹⁾ G. JANDER u. Mitarbeiter, Koll.-Ztschr. Erg.-Bd. 36 (1925), 113; Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 331; Z. phys. Chem. Abt. A, 149 (1930), 97.

Perchlorsäure innerhalb weiter Grenzen variiert. Die Überschiebungslösungen waren alle ebenfalls 0,1-molar an Phosphationen und 1-molar an Natriumperchlorat; in ihnen herrschte die $[H^+]$ der zugehörigen Diffusionslösung. Die Messung der $[H^+]$ erfolgte an den ersten 11 Lösungen bis einschließlich $pH = 4,7$ (Tabelle 1) direkt, und zwar mit Hilfe eines Doppelkeilkolorimeters nach BJERRUM-ARRHENIUS. An den saureren Lösungen ließen sich infolge ihrer tief dunkelbraunroten Eigenfarbe direkte kolorimetrische pH-Messungen nicht durchführen. Hier wurde die $[H^+]$ der Überschiebungslösungen solange variiert, bis der kolorimetrische Vergleich von 5 cm^3 der Diffusionslösung, welcher noch 5 cm^3 der Überschiebungslösung hinzugesetzt waren, mit 5 cm^3 derselben, jedoch unverdünnten Diffusionslösung auch nach längerem Stehen keinerlei Abweichung des Farbtons erkennen ließ. Wir haben nun angenommen, daß die leicht meßbare $[H^+]$ der farblosen Überschiebungslösung derjenigen der zugehörigen Diffusionslösung praktisch gleichkommt.

Tabelle 1 enthält Angaben über die Zusammensetzung der untersuchten Lösungen, das Alter der Lösungen bei Beginn des Diffusionsversuches, die negativen Logarithmen der $[H^+]$, die in diesen Lösungen gemessen wurden, und die zugehörigen speziellen Diffusionskoeffizienten. Die bei den angeführten Diffusionsversuchen gemessenen Schichthöhen betrugen 2,37—3,10 cm. Die während jedes Einzelversuches konstant erhaltenen Temperaturen des Kellerraumes bewegten sich innerhalb eines Jahres ganz langsam zwischen 10° und 15° C . Die Versuchsdauer schwankte zwischen 10 und 28 Tagen. Die spezifischen Zähigkeiten (z) der Überschiebungslösungen betrugen zwischen 1,08 und 1,12. Nach Beendigung eines jeden Diffusionsversuches wurde der Inhalt des Diffusionszylinders in vier gleichen Schichten getrennt abgelassen, und der Gehalt an fünfwertigem Vanadin der ersten (von unten), der dritten und der vereinigten zweiten und vierten Schicht nach vorheriger Reduktion mit Schwefeldioxyd durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung ermittelt.

In Fig. 1 sind die speziellen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen, und zwar sind (obere Bezeichnung der x -Achse) die Mole Alkalihydroxyd bzw. Perchlorsäure angegeben, welche auf 1 Mol $H_3VO_4 + 1$ Mol H_3PO_4 kommen. In dieses Diagramm wurden außerdem die Diffusionskoeffizienten aufgenommen, die in phosphorsäurefreien Alkalivanadatlösungen verschiedener

Tabelle 1

Versuchsreihe und Nummer der Lösung	Mole Alkalihydroxyd (Versuchsreihe A) bzw. Perchlorsäure (Versuchsreihe B) pro 1 Mol H_3VO_4 + 1 Mol H_3PO_4	$-\log [\text{H}^+]$ der diffundierenden Lösung	Alter der Lösung bei Beginn der Diffusion in Monaten	Mittelwerte für das Produkt $D_{10} \cdot z$
A 1	3,0	7,5	3,5 — 4,0	0,33
2	2,8	7,0	2,0 — 3,3	0,33
3	2,6	6,6	2,0 — 3,3	0,31
4	2,4	6,5	1,8 — 4,0	0,31
5	2,3	6,4	1,0	0,29
6	2,2	6,3	1,8 — 3,3	0,26
7	2,1	6,25	1,0	0,25
8	2,05	6,2	1,8 — 3,3	0,27
9	2,0	6,1	1,8 — 3,3	0,27
		5,8	8,0	0,27
10	1,75	5,7	3,3 — 4,0	0,27
		5,15	7,8	0,28
11	1,5	4,7	0,33 — 0,67	0,25
12	1,25	2,4	0,33 — 4,0	0,23
13	1,0	1,8	1,0	0,23
14	0,75	1,4	0,33 — 4,0	0,25
15	0,5	1,2	0,33 — 0,67	0,25
16	0,25	1,0	0,33 — 0,67	0,27
17	0	—	0,9 — 4,0	0,29
B 18	0,5	—	1,0	0,33
19	1,0	—	1,0 — 1,5	0,36
20	1,5	—	1,75	0,38
21	2,0	—	1,75	0,39

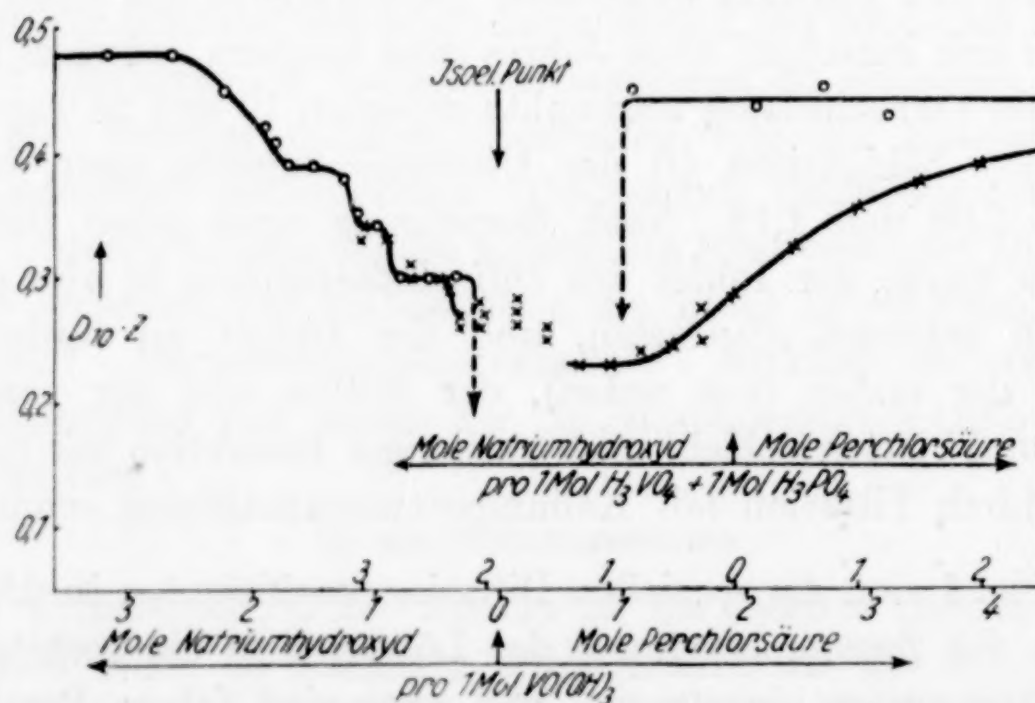


Fig. 1. ○ Vanadatlösungen (x-Achse, untere Bezeichnung)
 × Phosphorvanadatlösungen (x-Achse, obere Bezeichnung)

$[\text{H}^+]$ bereits früher¹⁾ gemessen wurden; ihre Werte sind als Funktionen der in den Lösungen auf 1 Mol $\text{VO}(\text{OH})_3$ jeweils entfallenden Mole

¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 1.

Natriumhydroxyd bzw. Perchlorsäure dargestellt worden (untere Bezeichnung der x -Achse). Der so erhaltene Kurvenzug läßt im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen, die an den Lösungen gemacht werden konnten, folgendes erkennen.

Zunächst ist im stärker alkalischen Gebiet der Existenzbereich der Monovanadinsäure ($\text{H}_3\text{VO}_4 \cdot \text{aq}$) mit dem hohen Diffusionsvermögen $D_{10} \cdot z = 0,48$ zu erkennen. Im etwas weniger stark alkalischen Gebiet liegt ein Bereich der $[\text{H}^+]$, über welchen abermals das Diffusionsvermögen der vanadinhaltigen Anionen konstant gefunden wird. Das ist der Existenzbereich der Pyro- bzw. Divanadinsäure $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{aq}$ mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0,39$.¹⁾ Nun folgen unsere jetzigen Diffusionsversuche an den Lösungen 1 und 2. Diese Lösungen sind noch farblos oder nur ganz schwach gelblich gefärbt, in ihnen wurde $D_{10} \cdot z = 0,33$ gemessen. Hier existieren also, wie in den phosphatfreien Isopolyvanadatlösungen gleicher $[\text{H}^+]$ die Ionen der Tetravanadinsäure. Die Lösungen 3, 4 und 5 waren orangerot gefärbt und ergaben im Mittel $D_{10} \cdot z = 0,30$, also den Diffusionskoeffizienten der Pentavanadinsäure, wie er in Isopolyvanadatlösungen gleicher $[\text{H}^+]$ ebenfalls gefunden wurde.

Die Lösungen 6—10, in denen auf 1 Mol $\text{H}_3\text{VO}_4 + 1$ Mol H_3PO_4 noch 2,2—1,75 Mole Alkalihydroxyd entfallen, waren kurz nach ihrer Herstellung dunkelorange- bis hellbraunrot gefärbt. Sie behielten diese Färbung etwa 7 Monate lang, um sich sodann aufzuhellen und eine kräftig orangerote Farbe anzunehmen! In diesen Lösungen spielen sich also Hydrolyseprozesse ab, die, offenbar infolge der Gegenwart der Phosphorsäure, nur außerordentlich langsam verlaufen, und deren Endprodukt wahrscheinlich auch hier die Pentavanadinsäure sein wird. Die an diesen Lösungen gemessenen, zum Teil bereits früher¹⁾ veröffentlichten Diffusionskoeffizienten entsprechen also nicht wirklichen Gleichgewichtszuständen. Der durch das Gebiet dieser Lösungen laufende Kurvenzug ist daher in Fig. 1 nicht ausgezogen, sondern nur durch Einzeichnen der gemessenen Diffusionskoeffizienten angedeutet worden; diese schwanken zwischen den Grenzen 0,25 und 0,28 um den mittleren Wert $D_{10} \cdot z = 0,27$. Die vollständige Aufklärung der in den Lösungen 6—10 beobachteten, langsamen Hydrolyseprozesse muß späteren Untersuchungen überlassen werden. Die Versuche werden sich über längere Zeiträume erstrecken müssen.

¹⁾ l. c.

Alle bisher besprochenen orangefarbenen Lösungen einschließlich der hellrotbraunen Lösung 10 wurden durch überschüssige Natronlauge nicht sofort völlig entfärbt; sie blieben vielmehr in der Kälte tagelang orangegelb, enthielten also noch Pentavanadinsäureionen. Erst die saureren Lösungen 11—21 wurden durch Zugabe von Lauge praktisch momentan entfärbt. In den Lösungen 12 und 13, in denen auf 1 Mol $\text{H}_3\text{VO}_4 + 1$ Mol H_3PO_4 1,25 und 1 Mol Alkalihydroxyd kommen, wurde der tiefste Diffusionskoeffizient, $D_{10} \cdot z = 0,23$, gemessen, ein Wert, der den Ionen der Oktovanadinsäure entspricht. Unter Benutzung der RIECKE'schen Regel $D_1 \sqrt{M_1} = D_2 \sqrt{M_2}$ läßt sich das Molekulargewicht der Oktovanadinsäure berechnen, wenn das Pentavanadinsäureanion mit dem Diffusionskoeffizienten $D_{10} \cdot z = 0,30$ zum Vergleich herangezogen wird. Diese Lösungen zeigen auch das Farbmaximum, sie sind tief dunkelbraunrot gefärbt.

Die den Lösungen 6—13 entsprechenden phosphatfreien Isopolyvanadatlösungen sind unbeständig. Ihre $[\text{H}^+]$ liegt in der Nähe des isoelektrischen Punktes. Sie enthalten daher nebeneinander Pentavanadinsäureionen und Vanadankationen. Aus derartigen Lösungen scheiden sich gelegentlich gemischte Metall-Vanadan-Pentavanadate¹⁾ ab. In den Lösungen 14—17 geht die dunkelrote Farbe nur ganz langsam zurück, während die Lösungen 18—21, die überschüssige Perchlorsäure enthalten, deutlich heller rotbraun werden. In diesen Lösungen wurde eine kontinuierliche Zunahme des Diffusionsvermögens beobachtet, was darauf schließen läßt, daß sich hier mit steigender $[\text{H}^+]$ das Lösungsgleichgewicht immer mehr zugunsten der nunmehr in wachsender Menge neben der Oktovanadinsäure auftretenden Vanadankationen verschiebt. Aber selbst in Lösungen, die pro 1 Mol $\text{H}_3\text{VO}_4 + 1$ Mol H_3PO_4 einen Überschuß von 2 Molen Perchlorsäure enthalten, existieren noch merkliche Mengen von Oktovanadinsäure, so daß nicht der den Vanadanionen eigene Diffusionskoeffizient $D_{10} \cdot z = 0,44$, sondern der niedrigere Wert $D_{10} \cdot z = 0,39$ gemessen wurde.

In sauren, phosphathaltigen Vanadatlösungen existieren also neben Wasserstoffionen, Metallkationen und Phosphationen Anionen einer Oktovanadinsäure und nicht aggregierte Vanadankationen. Es ist möglich, daß alle diese Ionen am Aufbau von Verbindungen beteiligt sind, die aus derartigen Lösungen kristallisieren, daß also insbesondere die Oktovanadinsäure in den dunkelroten „Purpureophosphorvanadaten“ nachgewiesen werden kann. Die im folgenden be-

¹⁾ G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49.

schriebenen Kristallisationsversuche bestätigen diese Annahme in vollem Umfang.

III. Die Kristallisationsversuche

Aus angesäuerten, phosphathaltigen Vanadatlösungen können unter verschiedenen Versuchsbedingungen recht verschiedene Verbindungen kristallisieren. Was im Einzelfall auskristallisiert, hängt — abgesehen von der absoluten Konzentration der beteiligten Stoffe und der Löslichkeit der betreffenden Verbindungen — vor allem von dem molekularen Verhältnis ab, in dem Phosphorsäure, Vanadinsäure und Wasserstoffionen zueinander stehen. Aber auch die Natur des an die Vanadinsäure und Phosphorsäure gebundenen Kations ist von Einfluß auf die analytische Zusammensetzung der kristallisierenden Verbindung.

Um zunächst einen allgemeinen Überblick über die hier obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, gingen wir so vor, daß wir in einer Reihe von Lösungen das molekulare Verhältnis der Vanadinsäure zur Phosphorsäure variierten, während wir die Konzentration der zugesetzten Mineralsäure stets so bemaßen, daß sie etwa 80—90% der Konzentration des gesamten ursprünglich an die Vanadinsäure und an die Phosphorsäure gebundenen Alkalis (Natrium) ausmachte. Zu je 5 cm³ einer 0,75-molaren Lösung von Natriummetavanadat ($\text{NaVO}_3 \cdot \text{aq}$) wurden die in Tabelle 2 angegebenen Mengen einer 1-molaren Lösung von primärem Natriumphosphat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{aq}$) und einer 13,8 n-Salpetersäure hinzugegeben.

Tabelle 2

Lösungs-Nr.	cm ³ der 1 n-Lösung von $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{aq}$	cm ³ der 13,8 n- HNO_3 -Lösung	Molares Verhältnis von Vanadin zu Phosphor
1	0	0,26	$\infty : 1$
2	0,16	0,27	24 : 1
3	0,19	0,27	20 : 1
4	0,25	0,28	15 : 1
5	0,38	0,29	10 : 1
6	0,47	0,29	8 : 1
7	0,54	0,30	7 : 1
8	0,75	0,31	5 : 1
9	1,25	0,34	3 : 1
10	1,88	0,37	2 : 1
11	3,75	0,48	1 : 1
12	18,75	1,35	0,2 : 1
13	37,50	2,44	0,1 : 1

In den ersten vier Lösungen, deren Gehalt an Vanadinsäure den an Phosphorsäure weit übertraf, fiel schon während der Zugabe der

Salpetersäure ein hellbraunroter, feinpulveriger Niederschlag aus. Die Lösungen Nr. 5—10 waren undurchsichtig tief dunkelrot. Auch in ihnen erschienen nach einigen Tagen hellbraunrote, mikroskopisch kleine Kriställchen. Aus den Lösungen Nr. 8—10, die durch Natronlauge momentan entfärbt wurden, kristallisierten beim Einengen im Vakuum größere Kristalle der tief dunkelbraunroten „Purpureo-Vanadinsäurephosphate“. Lösung Nr. 11, die Vanadinsäure in äquivalenten Mengen enthielt, war durchsichtig rot. Aus ihr kristallisierten außer den dunkelroten Phosphorvanadaten grüngelbe, quadratische Plättchen, die in den Lösungen Nr. 12 und 13 allein erschienen. Es sind dies die vorwiegend aus stärker sauren, reichlicher phosphathaltigen Lösungen kristallisierenden sog. „Luteovanadinsäurephosphate“.

1. Salze der x-Phosphorsäure-y-Oktovanadinsäuren

Die günstigsten Bedingungen zur Darstellung der dunkelroten Phosphorvanadate herrschen offenbar in Lösungen, in denen 2 bis 5 Mole Vanadinsäure auf 1 Mol Phosphorsäure kommen. Um zu ermitteln, wieviel Mineralsäure solchen Lösungen hinzugesetzt werden muß, damit das in ihnen enthaltene Vanadin möglichst quantitativ als Oktovanadinsäure vorliegt, wurde in mehreren Versuchsreihen das molare Verhältnis der Vanadinsäure zur Phosphorsäure konstant erhalten, das Verhältnis der Vanadinsäure zur Mineralsäure dagegen variiert. So wurden z. B. je 100 cm³ einer an Natriumvanadat 0,915-molaren, an Dinatriumphosphat 0,385-molaren Lösung derart mit Perchlorsäure (8,92 n.) angesäuert, daß das molare Verhältnis der Vanadinsäure zur Perchlorsäure nacheinander 1. 1:0,5, 2. 1:1, 3. 1:1,5, 4. 1:2 und 5. 1:2,5 betrug. Die Lösungen wurden bei 35° C im Vakuum eingeeengt. In den Lösungen Nr. 1 und 2 kristallisierte lediglich das bekannte orangefarbene Natriumpentavanadat aus. Aus Lösung Nr. 3 kristallisierte einheitlich in dunkelroten quadratischen Plättchen ein Purpureophosphorvanadat, und in den saureren Lösungen Nr. 4 und 5 fanden sich die gleichen dunkelroten Kristalle im Gemisch mit mikroskopisch kleinen hellbraunroten, sowie größeren und besser ausgebildeten grüngelben Kristallen. In Lösung Nr. 3 herrschten also die besten Bedingungen zur Reindarstellung der tief dunkelroten Purpureosalze; der Gehalt dieser Lösung an Mineralsäure betrug rund 80 Mol-% der gesamten, ursprünglich an die Vanadinsäure und Phosphorsäure gebundenen Alkaliionen. Ganz allgemein ergab sich, daß die Purpureophosphorvanadate

vorzugsweise aus Lösungen auskristallisieren, in denen auf 1 Mol Phosphorsäure 2—5 Mole Vanadinsäure kommen, und deren Mineralsäuregehalt 60—90 Mol-% des Alkaligehalts äquivalent ist.

Den Versuchsbedingungen der Lösung Nr. 3 entsprechend (2,38 Mole Natriummetavanadat pro 1 Mol Dinatriumphosphat) wurde eine Lösung (I) bereitet, die 0,75-molar an $\text{NaVO}_3 \cdot \text{aq}$, 0,315-molar an $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{aq}$ und 1,125-molar an Salpetersäure war. Wurde sie mit einer $\frac{1}{5}$ ihres Volumens betragenden Acetonmenge versetzt, so kristallisierten nach einigem Stehen kleine tief dunkelrote, oktaedrische Kriställchen eines Natriumphosphorvanadats von der Zusammensetzung¹⁾ $10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (11,82% Na_2O ; 2,60% P_2O_5 ; 83,9% V_2O_5). Wurden je 50 cm³ der Lösung I mit je 100 cm³ einer 0,375-n. Bariumnitratlösung versetzt, so kristallisierten nach einigem Stehen aus den mit Aceton versetzten Lösungen tief dunkelrote, unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinende Kristalle. Das in Würfeln kristallisierende, schwerlösliche Bariumsalz hatte die Zusammensetzung $10 \text{ BaO} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (19,95% BaO ; 1,80% P_2O_5 ; 55,7% V_2O_5). Das Kaliumsalz kristallisierte in Rhomben; seine Analyse ergab die Formel: $11 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (16,00% K_2O ; 4,46% P_2O_5 ; 67,80% V_2O_5). Das in sechsseitigen Säulen kristallisierende Ammoniumsalz hatte folgende Zusammensetzung: $5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (3,97% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$; 4,12% P_2O_5 ; 66,35 % V_2O_5).

In einer zweiten Versuchsreihe wurden ein Barium, Strontium- und Ammoniumsalz aus einer Lösung (II) gewonnen, die 0,59-molar an Natriummetavanadat, 0,11-molar an primärem Natriumphosphat und 0,475-molar an Salpetersäure war; in dieser Lösung kamen also auf 1 Mol Phosphorsäure 5,38 Mole Vanadinsäure. Je 100 cm³ von Lösung II wurden mit je 100 cm³ einer 0,5 n-Barium-, Strontium-

¹⁾ In allen Salzen wurde das Vanadin durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung bestimmt [W. HARTMANN, Z. analyt. Chem. **66** (1925), 16]. Der Ammoniakgehalt der Ammoniumsalze wurde nach der Destillationsmethode acidimetrisch ermittelt. Vor Bestimmung der Phosphorsäure und der Kationen wurden die Salze im Chlorwasserstoffgasstrom erhitzt, um das Vanadin zu entfernen: $\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{VOCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ [G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 49.] In dem aus dem Chlorid und dem Phosphat des jeweiligen Kations bestehenden Rückstand wurde die Phosphorsäure nach EGGERTZ u. FINKENER (vgl. TREADWELL, Lehrbuch der quantitativen Analyse) bestimmt. Die Bestimmung der Kationen erfolgt ebenfalls stets erst nach Entfernung des Vanadins. Kalium und Natrium wurden nach Entfernung der Phosphorsäure als Sulfat gewogen, Barium und Strontium dagegen in Gegenwart der Phosphorsäure durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure bestimmt.

und Ammoniumnitratlösung gemischt, und aus diesen Lösungsgemischen das Barium- und Ammoniumsalz bei 0° zur Kristallisation gebracht, während das Strontiumsalz durch langsames Einengen der Lösung im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure kristallisierte. Das Bariumsalz war offenbar mit dem bereits oben beschriebenen Produkt identisch: $9,4 \text{ BaO} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (18,8% BaO; 1,96% P_2O_5 ; 57,0% V_2O_5). Das Strontiumsalz kristallisierte in Würfeln; seine Analyse ergab die Zusammensetzung: $10 \text{ SrO} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (36,3% SrO; 4,92% P_2O_5 ; 51,0% V_2O_5). Die Analyse des Ammoniumsalzes ergab die Formel: $4 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (3,2% $(\text{NH}_4)_2\text{O}$; 5,3% P_2O_5 ; 65,5% V_2O_5).

Eine Lösung endlich, die ebenfalls auf 1 Mol Phosphorsäure 5 Mole Vanadinsäure enthielt, die aber nicht unerheblich stärker angesäuert war — sie war 0,537-molar an Natriummetavanadat, 0,107-molar an primärem Natriumphosphat und 0,54-molar an Salpetersäure — wurde mit dem gleichen Volumen einer 0,5-molaren Kaliumnitratlösung gemischt. Nach einiger Zeit kristallisierte ein Kaliumsalz folgender Zusammensetzung: $3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ (12,6% K_2O ; 13,4% P_2O_5 ; 65,3% V_2O_5).

Tabelle 3

Salze der x-Phosphorsäure- y-Oktovanadinsäuren	Molares Verhältnis von Phosphorsäure zu Oktovanadinsäure
$3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	2 : 1
$10 \text{ SrO} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	1 : 1
$4 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	2 : 3
$5 (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	2 : 3
$11 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	2 : 3
$10 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	1 : 3
$10 \text{ BaO} \cdot 1 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ V}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$	1 : 3

In Tabelle 3 sind alle diese Salze, geordnet nach ansteigendem Gehalt an Vanadinsäure, noch einmal zusammengestellt. Das molare Verhältnis $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{V}_2\text{O}_5$ ändert sich in der gegebenen Reihenfolge von 1 : 4 bis 1 : 24. Trotz dieses großen Unterschiedes in ihrer Zusammensetzung verhalten sich aber die Salze völlig gleichartig: sie kristallisieren alle aus tief dunkelbraunroten Lösungen, in denen, wie aus den Diffusionsversuchen folgt, die Ionen einer Oktovanadinsäure existieren. Sie zeigen alle die gleiche tief dunkelrote Farbe. Suspendiert man die Kristalle in Natronlauge, so lösen sie sich rasch zu einer völlig farblosen Lösung auf; gegenüber Hydroxylionen verhalten sie sich also genau so, wie die Oktovanadatlösungen, aus denen

sie kristallisieren. Man muß daraus schließen, daß der wesentliche, die tief dunkelrote Farbe bedingende Baustein dieser „Purpureophosphorvanadate“ das Oktovanadinsäureion ist, das mit den Phosphationen in wechselnden Verhältnissen zu Doppelverbindungen noch höherer Ordnung, zu „Heteropolysäuren“, den x-Phosphorsäure-y-Oktovanadinsäuren, zusammentreten kann. Die beschriebenen Verbindungen sind demnach Salze dieser Doppelsäuren, in denen stets die Phosphorsäure und die Oktovanadinsäure in einem relativ einfachen, ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen. Wie ein Blick auf Tabelle 3 lehrt, entspricht die Zusammensetzung der Purpureophosphorvanadate durchaus dieser Forderung: Sie lassen sich in vier Gruppen anordnen, in denen zwischen der Phosphorsäure und der Oktovanadinsäure die molaren Verhältnisse 2:1, 1:1, 2:3 und 1:3 herrschen.

2. Vanadan-Oktovanadate

Bei der Beschreibung der in Tabelle 2 niedergelegten orientierenden Versuche war angegeben worden, daß in den phosphorsäureärmeren, sauren Vanadatlösungen nach einigen Tagen ein sehr fein kristalliner, hellbraunroter Bodensatz beobachtet wird. Wird dieser Körper in Natronlauge suspendiert, so löst er sich rasch zu einer farblosen Lösung auf. Diese Beobachtung spricht dafür, daß es sich hier um ein Salz der Oktovanadinsäure handelt.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde ermittelt, daß das besprochene hellbraunrote Salz einheitlich und in maximaler Menge aus einer Lösung gewonnen werden kann, die auf 1 Mol prim. Natriumphosphat 7 Mole Natriummetavanadat enthält, und deren Mineralsäuregehalt das gesamte an Vanadinsäure und Phosphorsäure gebundene Alkali um $\frac{1}{5}$ übertrifft. Das Salz kristallisiert nur langsam aus. Es enthält keine Phosphorsäure, ist also ein Isopolyvanadat. Seine Analyse ergab folgende Zusammensetzung: $2 \text{Na}_2\text{O} \cdot 9 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot aq$, ist daher als saures Natrium-Vanadan-Oktovanadat¹⁾ zu betrachten, das etwa folgendermaßen formuliert werden könnte: $\text{Na}_2(\text{VO}_2)[\text{H}_7\text{V}_8\text{O}_{25} \cdot aq]$.

3. Vanadanphosphat und Alkalivanadanphosphate

Während aus phosphorsäurearmen Vanadatlösungen Isopolyvanadate (Penta- bzw. Oktovanadate) auskristallisieren können, fallen in den stärker sauren, reichlicher phosphathaltigen Lösungen grünlichgelbe Kristalle aus, sog. „Luteovanadinsäurephosphate“. Sie

¹⁾ Vgl. hierzu unsere früheren Befunde über Barium-Vanadan-Pentavanadate: Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 60.

enthalten erheblich mehr Phosphor als die „Purpureosalze“. Die meisten „Luteovanadinsäurephosphate“ entsprechen den allgemeinen Formulierungen $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ oder $\text{Me}^{\text{I}}_2\text{O} \cdot 2 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$. Doch ist auch die alkalifreie Verbindung $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$ beschrieben worden, die A. ROSENHEIM als freie Heteropolysäure auffaßt, als deren Salze die erstgenannten Typen zu betrachten seien.

Aus einer Lösung, deren Zusammensetzung in Tabelle 2 unter Lösung Nr. 12 angegeben wurde, die also auf 1 Mol Natriummetavanadat 5 Mole prim. Natriumphosphat und fast ebensoviel Salpetersäure enthielt, kristallisierte nach einiger Zeit in quadratischen Plättchen ein grünlichgelbes Salz, dessen Analyse folgendes Ergebnis hatte: 56,4% V_2O_5 und 44,2% P_2O_5 . Der Körper war alkali- und wasserfrei. Er hatte die Zusammensetzung: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

Die $[\text{H}^+]$ der Lösung, aus der diese Verbindung kristallisierte, war größer als 10^{-1} . In solchen Lösungen existieren positiv geladene Vanadanionen, $(\text{VO})^{+++}$ oder $(\text{VO}_2)^+$. Die besprochene Verbindung ist daher als Vanadanphosphat, $(\text{VO})\text{PO}_4$, zu betrachten. Die sog. „Luteovanadinsäurephosphate“ sind also Doppelsalze von Alkali- und Vanadanphosphaten, nicht aber Salze echter Heteropolysäuren!

Durch vergleichende Messungen der Lichtabsorption von Vanadatlösungen, die mit Phosphorsäure bzw. Perchlorsäure übersäuert waren, konnten wir diese Auffassung stark unterstützen: In beiden Fällen erhielten wir das gleiche Absorptionsspektrum, das im wesentlichen dem Lichtabsorptionsvermögen der Vanadanionen entspricht.

IV. Schlußfolgerungen

Die hier mitgeteilten Untersuchungen an phosphorsäurehaltigen Alkalivanadatlösungen gewähren uns einen tiefen Einblick in die komplizierten Vorgänge und Zustandsänderungen, die sich in derartigen Lösungen bei steigender $[\text{H}^+]$ abspielen.

Von besonderer Bedeutung für den Ablauf dieser Reaktionen ist das Verhalten der Phosphorsäure. In alkalischen und ganz schwach sauren Vanadatlösungen haben die Phosphationen keinerlei Einfluß auf den Aggregationsprozeß. Die Monovanadinsäure wandelt sich über die Di- und Tetravanadinsäure in die Pentavanadinsäure um, die durch hydrolytische Aufspaltung aus der primär auftretenden, aber unbeständigen Oktovanadinsäure entsteht. In allen saureren Lösungen dagegen spielt die Phosphorsäure eine dreifache Rolle. Erstens verhindert sie den hydrolytischen Angriff der Oktovanadinsäure, stabilisiert also diese Ionenart; daher lassen sich aus phosphorsäure-

haltigen Vanadatlösungen Salze der Oktovanadinsäure, also Isopolyvanadate gewinnen. Zweitens tritt die Phosphorsäure mit der Oktovanadinsäure zu Doppelverbindungen höherer Ordnung, zu den sog. Heteropolysäuren zusammen, in denen die beiden Bausteine, Phosphorsäure und Oktovanadinsäure, stets in einem relativ einfachen, ganzzahligen Verhältnis zueinander stehen. Salze dieser Verbindungen sind die „Purpureophosphorvanadate“ der Literatur. Und drittens tritt die Phosphorsäure in stärker sauren Lösungen mit den darin beständigen Vanadanionen unter normaler Salzbildung zu den Vanadanphosphaten bzw. Alkalinanphosphaten zusammen. Diese Verbindungen sind die in der Literatur vielfach irrtümlich als Heteropolyverbindungen betrachteten „Luteophosphorvanadate“.

Besonders aufschlußreich sind unseres Erachtens die mitgeteilten Versuchsergebnisse für die Theorie der Heteropolysäuren, erbringen sie doch den klaren Beweis, daß neben der Phosphorsäure die Oktovanadinsäure als in sich geschlossenes Ganzes an dem Aufbau der „Purpureophosphorvanadate“ teilnimmt. Damit ist erneut bewiesen, daß die Heteropolysäuren als mehr oder minder feste Doppelverbindungen betrachtet werden müssen, die sich aus zwei verschiedenen Bestandteilen zusammensetzen, und zwar einerseits aus der Phosphorsäure, Tellursäure, Perjodsäure usw., und andererseits aus der in saurer Lösung auftretenden Isopoly-(molybdän-, -wolfram- oder -vanadin-)Säure. Das Mo^{VI} und das W^{VI} treten in Gestalt der Hexamolybdän- und der Hexawolframsäure in das Molekül der Heteropolysäure ein. Das V^{V} stellt insofern einen Sonderfall dar, als hier nicht die in sauren Isopolyvanadatlösungen beständige Penta- vanadinsäure, sondern die in allen Vanadatlösungen bei Steigerung der $[\text{H}^+]$ über den Wert 10^{-7} hinaus primär entstehende Oktovanadinsäure als selbständiger Baustein der Phosphorvanadinsäuren auftritt. Diese Tatsache beweist zugleich, daß die Anzahl der in den Heteropolysäuren auf ein Molekül z. B. der Phosphorsäure entfallenden Molybdän-, Wolfram- oder Vanadinatome nicht von dem koordinativen Aufbau einer hypothetischen „Stammsäure“ (z. B. H_7PO_6), sondern von der Molekulargröße der in sauren Lösungen existierenden Isopoly-molybdat-, Isopolywolframat- oder Isopolyvanadationen bestimmt wird. Tiefere Einblicke in die Struktur der Iso- und Heteropolysäuren erhoffen wir von einer systematischen röntgenographischen Untersuchung dieser Verbindungen.

Göttingen und Berlin-Dahlem, im Dezember 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Dezember 1933.

Über die Existenz der Doppelsalzammoniakate

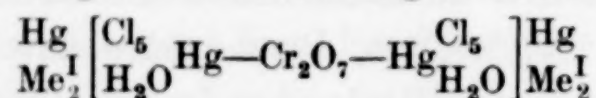
(Tensimetrische Untersuchungen)

II. Mitteilung

Von G. SPACU und P. SPACU

Mit 3 Figuren im Text

In Fortsetzung unserer tensimetrischen Arbeiten über die Doppelsalzammoniakate¹⁾ haben wir diesmal einige komplizierter gebaute Verbindungen untersucht, um auf diesem Wege einerseits zur Konstitutionsermittlung der STRÖMHOLM'schen Salze: $2\text{Me}^{\text{I}}\text{Cl}$, $\text{Me}_2^{\text{I}}\text{Cr}_2\text{O}_7$, 4HgCl_2 , $2\text{H}_2\text{O}$ beizutragen, andererseits aber um festzustellen, welche Typen von Doppelammoniakaten sich dabei bilden. Einer von uns²⁾ begann in der Annahme, daß es sich bei den STRÖMHOLM'schen Salzen um wahre komplexe Verbindungen der Form



handeln müsse, die Untersuchung auf rein chemischem Wege, indem er verschiedene Basen (o-Tolidin, Chinolin, Anilin, Pyridin und Ammoniak), gelöst in indifferentem Medium, auf diese Verbindungen einwirken ließ. Die Richtigkeit der obigen Formulierungen mußte sich in diesem Falle dadurch erweisen, daß die beiden sich außerhalb des Komplexes befindlichen Quecksilberatome, Basenmoleküle anlagern, um in verschiedene Doppelamine überzugehen.

Die Ergebnisse haben die Richtigkeit der Annahmen bezüglich der Konstitution dieser Doppelsalze restlos bestätigt.

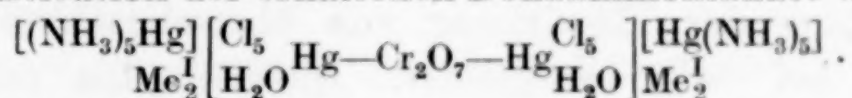
Die tensimetrische Untersuchung der STRÖMHOLM'schen Salze, die als Me_2^{I} Kalium und Ammonium enthalten, war etwas erschwert, weil sie, zum Unterschied zu den vorher von uns untersuchten Doppelsalzen¹⁾, Wassermoleküle enthalten. Dieses war auch sehr wahrscheinlich der Grund, daß wir bei -79° keine Isotherme festlegen konnten, denn obwohl der Überschuß von Ammoniak ein ganz beträchtlicher war, so konnte bei dieser Temperatur doch keine Spur

¹⁾ G. SPACU u. P. SPACU, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 113.

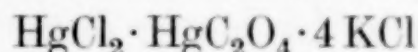
²⁾ G. SPACU u. C. MACAROVICI, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1934), 263.

davon abgesehen werden. Es scheint so, als ob dieses von den in den Doppelsalzen enthaltenen zwei Molekülen Wasser absorbiert wird. Die Isothermen bei -31° und -29° zeigen sowohl bei Kalium- als auch beim Ammoniumsalz die Bildung eines Dekammoniakats mit an, das bei 0° und bei Zimmertemperatur verhältnismäßig niedrige Tension zeigt, also recht beständig ist. Die Grenze der Beständigkeit liegt für diese Ammoniakate bei $+78^{\circ}$. Da aus der Literatur zu ersehen ist, daß sich bei $+120^{\circ}$ das Doppelsalz selbst zersetzt, haben wir den Abbau dieser Ammoniakate über $+78^{\circ}$ nicht weiter verfolgt.

Die Konstitution der erhaltenen Dekammoniakate wäre folgende:

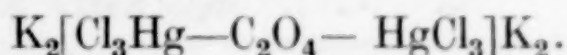


Durch die Einwirkung des Ammoniaks vergrößern die Doppelsalze ihr Volumen auf etwa das Doppelte. Die Farbe geht von orangerot nach schwefelgelb über. Es sei noch erwähnt, daß die Dekammoniakate auch nach der Erwärmung auf $+78^{\circ}$ noch Wasser in ihrem Molekül enthalten. Gleichzeitig damit haben wir auch die Wirkung des flüssigen Ammoniaks auf das V. KOHLSCHÜTTER'sche Salz:

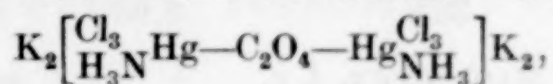


untersucht, das durch Lösen von Mercurioxalat in gesättigter KCl-Lösung in der Kälte bereitet wird. Dieses vollkommen wasserfreie Doppelsalz konnte ohne Schwierigkeit tensimetrisch untersucht werden. Sein Verhalten ist ganz analog dem der früher von uns untersuchten Doppelsalze.¹⁾ Nach Einwirkung von überschüssigem flüssigem Ammoniak zwischen 14 und 20 Mol zeigt die Isotherme bei -79° mit großer Genauigkeit die Bildung eines Ammoniakats mit 11 Mol NH_3 an, das sich bei -31° zersetzt, und zwar erhält man durch seinen Abbau bei -31° als letzte Abbaustufe ein Diammoniakat, das bei 0° und 15° noch beständig ist, was aus den kleinen Tensionswerten hervorgeht.

Die Tatsache der Bildung dieses bei Zimmertemperatur beständigen Diammoniakats, sowie ein Vergleich der Eigenschaften dieses Doppelsalzes mit den Ergebnissen der Untersuchung der STRÖMHOLM'schen Salze lassen für das KOHLSCHÜTTER'sche Salz auf folgende Konstitution schließen:



Dem Diammoniakat käme dann die Formel zu:



¹⁾ G. SPACU u. P. SPACU, I. c.

aus welcher zu ersehen ist, daß die zentralen Quecksilberatome je ein Molekül NH_3 anlagern, um so die Koordinationszahl 4 zu erreichen.

Untersuchungen zur Bestätigung dieser Konstitutionsformel für das KOHLSCHÜTTER'sche Salz auf rein chemischem Wege, außer denjenigen, welche schon veröffentlicht wurden¹⁾, sind im Gange.

System $\text{K}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cl}_2 \cdot (\text{HgCl}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$

Dieses Doppelsalz, das nach D. STRÖMHOLM²⁾ dargestellt wurde, ergab bei der Analyse folgende Werte:

$\text{Hg} = 51,21\%$, $\text{Cl} = 22,70\%$ (berechnet: $\text{Hg} = 51,26\%$, $\text{Cl} = 22,65\%$).

Eine bestimmte Menge des fein gepulverten Doppelsalzes wurde 30 Minuten lang der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak (30—35 Mol) bei -79° ausgesetzt. Die Substanz vergrößert ihr Volumen auf ungefähr das Doppelte. Die Farbe geht von orangerot nach schwefelgelb über. Nach hergestelltem Gleichgewicht zwischen der festen und der gasförmigen Phase wurde der Ammoniaküberschuß bei -31° abgelassen. Die Isotherme zeigt die Bildung eines Dekaaammoniakats ($9,76$ Mol NH_3) von schwefelgelber Farbe an. Die Tensionen bei 0° und 20° sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben. Das Ammoniakat ist bis zu einer Temperatur von $+78^\circ$

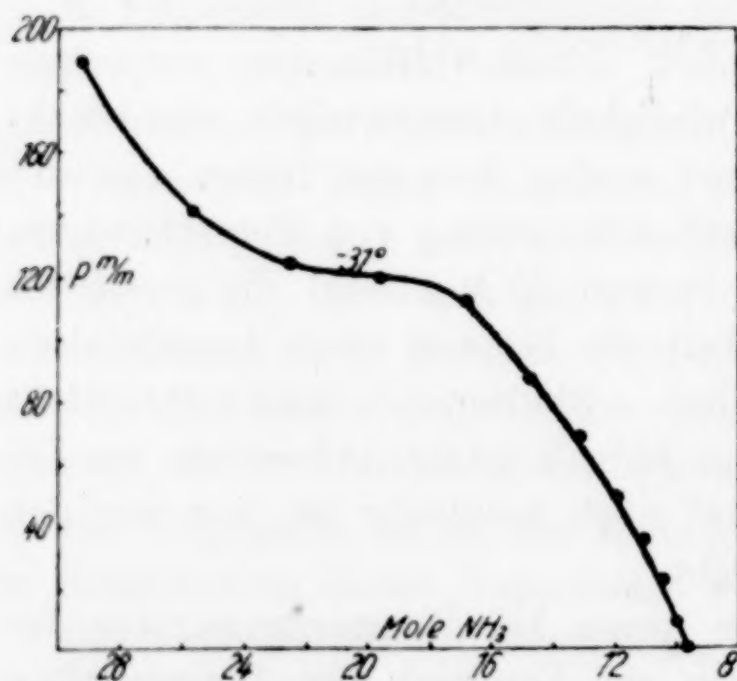


Fig. 1. System $2\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Isotherme zum System $2\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$

$t = -31^\circ$	
Mole NH_3	p mm
29,19	189
25,68	141
22,59	125
19,63	120
16,90	112,5
14,82	85,3
13,15	69
11,99	48,5
11,13	36
10,58	23
10,13	15
10,02	9,5
9,76	4,5
9,76	0,8

Tensionswerte des Ammoniakats des Systems $2\text{KCl} \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$

t°	p	Mole NH_3	Q Cal
0	21,8	9,26	12,52
20	33,8	8,95	13,00

¹⁾ G. SPACU u. C. MACAROVICI, l. c.

²⁾ D. STRÖMHOLM, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 280.

beständig. Einen Abbau bei höherer Temperatur haben wir nicht versucht, weil STRÖMHOLM selbst angibt, daß das Doppelsalz bei $+120^\circ$ sich zersetzt. Es sei noch bemerkt, daß auch nach der Erwärmung auf $+78^\circ$ das Ammoniakat noch Wasser im Molekül enthält, wodurch erwiesen ist, daß unter dem Einfluß des Ammoniaks bei der Temperatur, bei der gearbeitet worden ist, keine Zersetzung des Doppelsalzes stattgefunden hat.

System $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$

Die zur Feststellung der Reinheit durchgeführte Analyse des nach den Angaben von STRÖMHOLM bereiteten Doppelsalzes¹⁾ ergab folgende Werte:

$\text{Hg} = 54,01\%$, $\text{Cl} = 23,95\%$ (berechnet: $\text{Hg} = 54,09\%$, $\text{Cl} = 24,00\%$).

Eine bestimmte Menge dieses Salzes wurde längere Zeit bei $-78,5^\circ$ der Einwirkung eines Überschusses (16—27 Mol) Ammoniak ausgesetzt. Die erste bei -29° festgestellte Isotherme zeigt nur die Bildung eines Dekaaammoniakats an, ähnlich wie auch im Falle des kaliumhaltigen Doppelsalzes. Die Substanz vergrößert ihr Volumen auf etwa das Doppelte, und die Farbe geht von orange nach hellgelb über. Die Tensionen bei 0° und 17° des gebildeten Ammoniakats sind kleiner als die des gleichen Ammoniakats des kaliumhaltigen Doppelsalzes bei gleicher Temperatur.

Das Dekaaammoniakat ist ebenfalls bis zu einer Temperatur von $+78^\circ$ beständig.

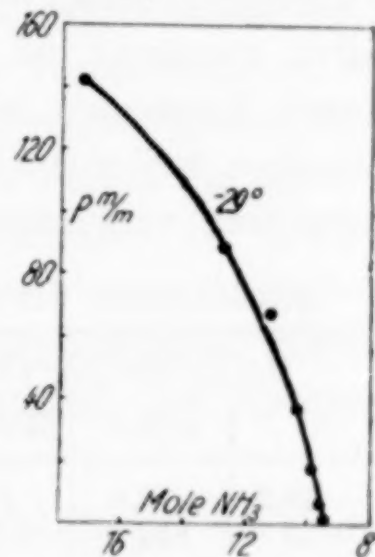


Fig. 2. System $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$

Tensionswerte des Ammoniakats des Systems
 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$

t	p	Mole NH_3	$Q \text{ Cal}$
0	8,5	9,30	13,70
17,3	13,8	9,18	14,07

System $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl}/\text{NH}_3$

Das kristalline weiße Doppelsalz $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl}$ wurde nach den Angaben von V. KOHLSCHÜTTER²⁾ bereitet. Die Analyse ergab:

$\text{Hg} = 46,60\%$, $\text{Cl} = 24,95\%$ (berechnet $\text{Hg} = 46,67\%$, $\text{Cl} = 24,86\%$)

¹⁾ D. STRÖMHOLM, l. c.

²⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Ber. 35 (1902), 488.

Die fein gepulverte, gewogene Substanz wurde 35 Minuten lang bei $-78,5^{\circ}$ der Wirkung von etwa 20 Mol flüssigem NH_3 ausgesetzt.

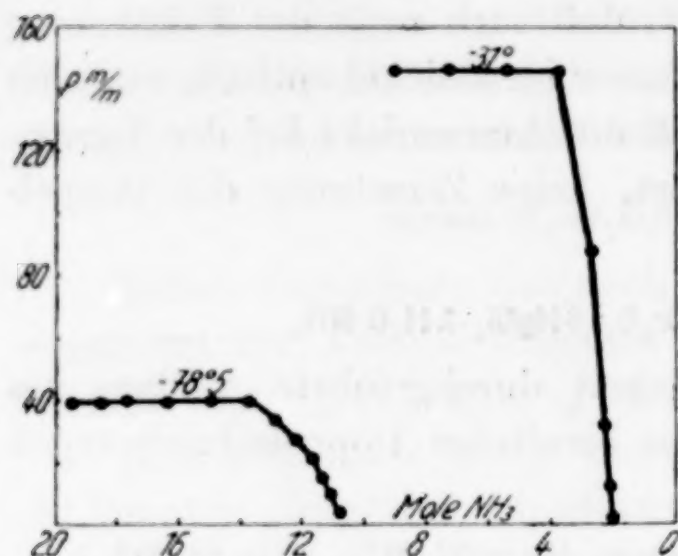


Fig. 3. System $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl} / \text{NH}_3$

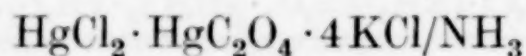
Das Volumen wächst auf das Doppelte, die Farbe bleibt unverändert. Nach Ablassen des Ammoniaküberschusses wurde die erste Isotherme bei $-78,5^{\circ}$ festgelegt. Ihr Verlauf zeigt die Bildung eines Ammoniakats mit 11 Mol NH_3 an, mit einer Tension von 6,5 mm bei dieser Temperatur.

Beim Abbau bei -31° entsteht ein Diammoniakat mit 13,9 mm Tension bei 0° und mit 18 mm bei 15° . Da in der Literatur vermerkt ist, daß sich das Doppelsalz $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl}$ durch Erwärmen leicht zersetzt, haben wir auf eine Untersuchung etwaiger weiterer Abbaustufen des Diammoniakats bei höheren Temperaturen verzichtet.

Tensionswerte der Ammoniakate des Systems $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl} / \text{NH}_3$

$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl} \cdot 10\text{NH}_3$				$\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{KCl} \cdot 2\text{NH}_3$			
t°	p mm	Mole NH_3	Q Cal	t°	p mm	Mole NH_3	Q Cal
$-78,5$	6,8	11,03	9,42	0	13,9	1,82	13,08
-31	146	9,08	8,76	15	18	1,80	13,57

Die Tabellen mit den Werten der Isothermen zu den Systemen
 $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{NH}_3$
 und



konnten leider wegen der von der Redaktion verlangten Kürze der Darstellung nicht veröffentlicht werden.

Cluj (Rumänien), Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1933.

Die Sauerstofffluoride O_2F_2 und OF

Von OTTO RUFF und WALTER MENZEL

Mit 2 Figuren im Text

Den Eigenschaften der neuen Sauerstofffluoride O_2F_2 und OF ¹⁾ ist die folgende Arbeit gewidmet:

Darstellung der Fluoride: Die verhältnismäßig großen, für die Untersuchung nötigen Fluoridmengen haben wir mit der bereits beschriebenen Apparatur¹⁾ in der Büschelentladung einerseits eines großen Induktoriums mit Wehnelt-Unterbrecher, andererseits eines mit Wechselstrom von 50 Perioden betriebenen Transformators erzeugt; im zweiten Fall sicherten ein entsprechend großer Wasserrohrwiderstand und Stromzuführungen mit kugeligen Enden die Gleichmäßigkeit der Entladung. Hinsichtlich des Einflusses der beiden Entladungsformen und des Mischungsverhältnisses von Sauerstoff und Fluor auf die Ausbeute fanden wir Verschiedenheiten derart, daß z. B. die Entfernung von O_2 aus Fluor nur in der Büschelentladung des Induktoriums vollständig war.

Das rohe Fluorid wurde durch mehrmalige Destillation aus einem Petrolätherbad von -115° unter einem Druck von wenigen Millimetern gereinigt. Da bei der Destillation dauernd etwas OF gebildet wird und das OF sich erst bei -190° unter einem Druck von etwa $\frac{1}{2}$ Atm. verdichtet, kommt die Destillation zum Stillstand, wenn es nicht abgepumpt wird. Die zuerst übergehenden Fraktionen enthalten O_3 (Kp. -112°) und SiF_4 (Kp. -95°). Diese Gase geben sich durch ihren höheren Dampfdruck zu erkennen; sie werden abgezogen. Die O_2F_2 -Fraktion wird in den mit flüssiger Luft gekühlten Versuchssapparaten verdichtet.

Analyse: Die Einheitlichkeit der Proben haben wir diesmal durch die Analyse auch ihrer zuerst übergehenden Fraktion sichergestellt. Bei den früheren Analysen hatten nur mittlere und letzte Fraktionen Verwendung gefunden.

¹⁾ O. RUFF u. W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 204; Angew. Chem. **46** (1933), 740.

Das beim Erwärmen der Substanz zuerst entweichende Gas wurde in einem luftleeren Glaskolben mit Hahn von etwa 1½ Liter aufgefangen, darin gewogen und mit 9,1%iger KOH umgesetzt. Die Reaktion mit der Lauge wurde durch Schütteln und dreistündiges Erhitzen des Kolbens auf $\sim 90^\circ$ gefördert. Das Volumen des Restgases wurde gemessen und der Fluorgehalt der Lösung nach dem PbClF-Verfahren bestimmt.

Angewandt: 1,6515 g Gas = **948,5 cm³**; nach der Umsetzung mit KOH: **686,9 cm³ O₂**, entsprechend dem Volumverhältnis 2:1,45.

Theoretisch nach der Gleichung: $2\text{OF} + 2\text{KOH} = 2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{O}_2$
2:1,5 (Abweichung $-3,3\%$).

Gefunden: 12,342 g PbClF = 54,26% F.

Theoretisch für OF: 54,29%.

I. O₂F₂

a) Der Dampfdruck wurde statisch unter Verwendung einer Quarzspirale als Nullinstrument gemessen.

Bei der Wahl der Versuchsanordnung war zu berücksichtigen, daß das bei Raumtemperatur in die Spirale gelangende O₂F₂ vollständig in OF zerfiel. Die Rückdiffusion dieses OF zum flüssigen O₂F₂ wurde durch eine 14 cm lange Kapillare verhindert, die sich zwischen dem etwa 1 cm³ O₂F₂ fassenden Meßgefäß und der Zuleitung zur Spirale befand. Das Meßgefäß tauchte, von Petroläther umspült, 10 cm tief in einen Kupferblock ein. Nach jeder Messung wurde kurze Zeit abgepumpt, um die Kapillare von eingedrunenem OF zu säubern.

Die Temperaturmessung erfolgte durch ein gegen die Dampfdrucke von CO₂ und C₂H₄ geeichtes Thermoelement.

Tabelle 1
Dampfdruck des O₂F₂

t °C	T °K	p (gem.)	p (ber.)	t °C	T °K	p (gem.)	p (ber.)
— 132	141	3	2,6	— 95,5	177,5	81	Gebiet des Zerfalls nach O ₂ F ₂ → 2 OF
— 126,5	146,5	4,5	4,9	— 90	183	121	
— 119,5	153,5	10	10	— 85,5	187,5	165	
— 115	158	15,5	15,3	— 79,5	193,5	257	
— 110,5	162,5	23	23	— 74,5	198,5	360	
— 107	166	31	31	— 69	204	555	
— 101	172	49	50	— 57	216	—	extr. 760

Bei der Beurteilung der gemessenen Werte ist zu berücksichtigen, daß der Zerfall des O₂F₂ schon bei etwa -95°C merklich wird, entsprechend den früher mitgeteilten Bestimmungen des Molekulargewichts. Demnach kommen reinem O₂F₂ nur die unterhalb -100° gemessenen Drucke zu.

Mit diesem Vorbehalt entspricht der Verlauf der Dampfdruckkurve den Erwartungen. Die Kurve zeigt 2 Äste, die bei $\frac{1}{T} = 5,8 \cdot 10^{-3}$ ($t = -100^\circ \text{C}$) ineinander übergehen. Die unterhalb -100°C ge-

messenen Werte des einen Astes zeigen den Dampfdruck des reinen O_2F_2 ; sie lassen sich durch die Gleichung $\log p = 7,515 - \frac{1000}{T}$ verknüpfen. Die Gleichung liefert die unter „berechnet“ vermerkten Werte, die von den gemessenen nur wenig abweichen.

Die Extrapolation der Siedetemperatur führt zu $T_s = 216^\circ \text{K}$ ($t_s = -57^\circ \text{C}$). Die molare Verdampfungswärme λ beträgt 4,57 kcal; der TROUTON'sche Quotient hat den normalen Wert 21,2.

Das obere Kurvenstück entfernt sich von der verlängerten Dampfdruckgeraden mehr und mehr, und zwar in dem Sinn, daß entsprechend dem fortschreitenden Zerfall des O_2F_2 die beobachteten Drucke höher werden als die berechneten.

b) Zur Bestimmung der Schmelztemperatur diente der durch Fig. 1 wiedergegebene Apparat aus Quarzglas.

Das innerste Rohr, in welches unten eingebettet in Quecksilber ein zweifaches Cu-Konstantanthermoelement eingeführt war, tauchte 2 cm tief in das flüssige bzw. feste O_2F_2 ein. Das Meßgefäß war von zwei konzentrisch angeordneten, unten erweiterten Gefäßen umgeben; die Zwischenräume konnten nach Wunsch evakuiert oder mit Wasserstoff gefüllt werden zur Unterbindung bzw. Beschleunigung des Wärmeaustauschs mit der Umgebung.

Zur Aufnahme der Schmelzkurve wurden die beiden äußeren Mäntel des Schmelzapparates auf Hochvakuum ausgepumpt und der Apparat dann in ein gerührtes Petrolätherbad von -140° gesteckt. Die Erstarrungskurve wurde aufgenommen, indem der mit flüssigem O_2F_2 beschickte Apparat in flüssige Luft getaucht und der Gang der Innentemperatur während der Abkühlung verfolgt wurde. Die Temperatur im O_2F_2 wurde alle 30 Sekunden abgelesen.

Da das flüssige O_2F_2 in dem Innenraum weder während des Erstarrens noch während des Schmelzens gerührt und nur geklopft werden konnte, zeigten sowohl die Erstarrungs- als auch die Schmelzkurve ein Intervall von -162 bis -165° mit mehreren kurzen Haltezeiten am Anfang und Ende und einer längeren Haltezeit bei $-163,5^\circ$ in der Mitte. Die ersteren mochten veranlaßt sein durch das Zurückfallen erstarrter Teile von der Wand bzw. dem Thermoelementschutzrohr in wärmere Schmelze; die letztere entsprach dem Gleichgewicht fest/flüssig im Innenraum.

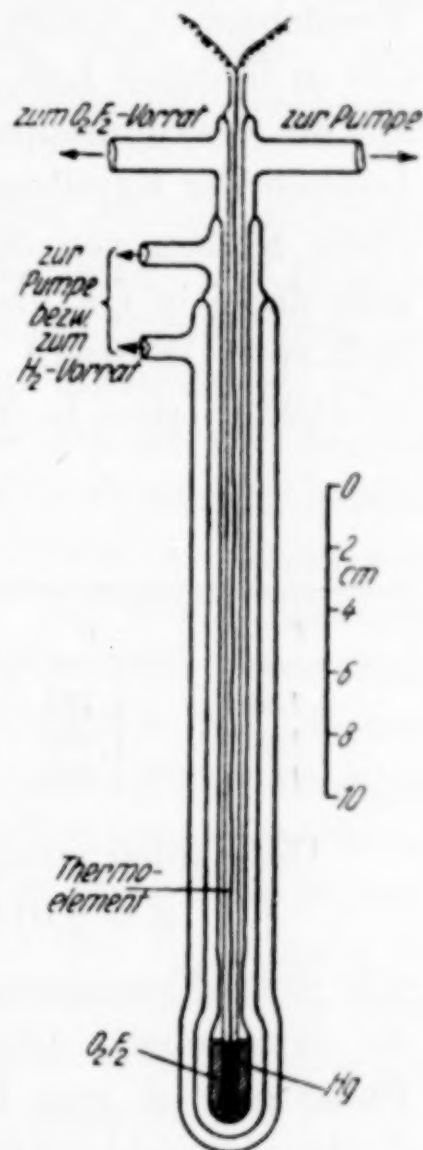


Fig. 1. Apparat zur Bestimmung von Schmelz- und Umwandlungstemperaturen

Die Schmelztemperatur ist also $-163,5^{\circ}\text{C}$ und unsere frühere diesbezügliche Angabe ($\sim -160^{\circ}\text{C}$) entsprechend zu korrigieren.

c) Spezifisches Gewicht: Ein mit Hg ausgewogenes Quarzpyknometer mit graduiertem, kapillarem langem Stiel füllten wir aus dem Vorratsgefäß an der Vakuumapparatur mit O_2F_2 , schmolzen es ab, tauchten es in Petrolätherbäder verschiedener Temperatur und lasen an der Kapillare das Volum des O_2F_2 ab. Nach Abschluß der Versuchsreihe wurde zur Ermittlung der verwendeten Stoffmenge das in flüssiger Luft gekühlte, mit einer Schlauchverbindung wieder an die Vakuumapparatur angeschlossene Pyknometer durch Zerschneiden der Kapillare innerhalb des Schlauches geöffnet, das Gas in einen Kolben von etwa 2,5 Liter Inhalt ausströmen gelassen — es ging dabei in OF über — und sein Volum bestimmt. Wir erhielten $1153\text{ cm}^3\text{ OF (red.)} = 1,803\text{ g O}_2\text{F}_2$. Die ermittelten spezifischen Gewichte¹⁾ sind in Tabelle 2 vereint.

Tabelle 2
Dichte des O_2F_2

t	d	t	d	t	d
-156	1,734	$-123,5$	1,641	-97	1,562
-148	1,709	-115	1,615	-87	1,533
-141	1,692	-105	1,584	~ -165	1,912 (fest)

Die Zahlen entsprechen der Gleichung:

$$d = 2,074 - 0,00291 \cdot T \quad (T = t + 273)$$

mit einer Abweichung von maximal $0,1\%$. Am Siedepunkt beträgt die extrapolierte Dichte $1,44_5$. Von dem Wert 1,912 für die feste Phase gelangt man bei Anwendung der Regel von GRÜNEISEN zur Nullpunktsdichte 2,08. Das Verhältnis d_0/d_{Kp} beträgt mithin 1,44; es liegt nahe an der von LORENZ geforderten Zahl 1,414.

Vom Siedevolumen $MV_{\text{Kp}} = 48,4\text{ cm}^3$ ausgehend²⁾, findet man das Volumen der „Molkugel“ zu $41,75\text{ Å}^3$ bzw. ihren Radius zu $R = 2,15\text{ Å}$.

II. OF

Das bei tiefen Temperaturen braun gefärbte, gasförmige O_2F_2 geht, wie schon früher berichtet, bei langsamem Erwärmen auf etwa

¹⁾ Der Wert der Korrektur für den Ausdehnungskoeffizienten des Quarzglases liegt innerhalb der Fehlergrößen unseres Verfahrens.

²⁾ Vgl. hierzu die von uns entwickelten Anschauungen: O. RUFF, F. EBERT, W. MENZEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 46; O. RUFF, W. MENZEL, W. NEUMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 293.

— 50° praktisch vollständig in OF über, welches sich von einem äquimolekularen Gemisch aus O_2 und F_2 durch seine Absorbierbarkeit in HJ unterscheidet.

Darstellung: Etwa 3 cm^3 flüssiges O_2F_2 erwärmen wir in einem Petrolätherbad langsam auf -80 bis -70° und schicken die sich entwickelnden Dämpfe durch eine auf -50° gekühlte Spirale aus einem 90 cm langen Quarzrohr. Das in exothermer Reaktion entstandene OF wurde dann mittels flüssiger Luft, deren Temperatur durch Abpumpen oder Einblasen von Wasserstoff herabgesetzt war, verdichtet.

Das so hergestellte OF wurde von eiskalter Jodwasserstoffsäure entsprechend der Gleichung: $OF + 3HJ \rightarrow 3J + HF + H_2O$ bis auf einen kleinen Rest von O_2 — entsprechend einem Reinheitsgrad von $> 97-99\%$ — absorbiert. Der Wert ist ein Minimalwert, da zumindest ein Teil des gefundenen Sauerstoffs erst bei der Analyse, d. h. bei der Umsetzung des Gases mit Jodwasserstoffsäure gebildet worden ist; denn es ist schwer, diese Umsetzung so langsam zu leiten, daß sie gar keinen Sauerstoff liefert. Ein wenig Sauerstoff könnte auch schon beim Übergang des O_2F_2 in $2OF$ neben Fluor entstanden sein; denn bei zu raschem Erwärmen des O_2F_2 ist auch der Zerfall zu O_2 und F_2 möglich. Eine nachträgliche Trennung kleiner Mengen O_2 und F_2 vom OF durch fraktionierte Destillation ist nicht erreichbar, weil die Siedetemperaturen der 3 Gase zu nahe beieinander liegen; deshalb muß die Vergasung und Erwärmung des O_2F_2 unserer Vorschrift entsprechend langsam durchgeführt werden.

Das OF ist als Gas farblos, als Flüssigkeit gelb wie kondensiertes Fluor, im festen Zustand schwach gelb gefärbt.

Tabelle 3
Dampfdruck des OF

$t\ ^\circ\text{C}$	$T\ ^\circ\text{K}$	p (gem.)	p (ber.)	$t\ ^\circ\text{C}$	$T\ ^\circ\text{K}$	p (gem.)	p (ber.)
— 201,1	72,1	98	101	— 198,0	75,2	161	161
— 198,4	74,8	159	152	— 197,9	75,3	166	163
— 197,6	75,6	163	171	— 197,3	75,9	182	178
— 193,8	79,4	285	285	— 196,6	76,6	197	196
— 191,8	81,4	370	366	— 193,2	80,0	294	308
— 190,6	82,6	428	424	— 192,6	80,6	334	332
— 190,0	83,2	452	455	— 191,6	81,6	380	376
— 198,0	75,2	157	161	— 191,4	81,8	405	385
— 196,1	77,1	209	210	— 191,2	82,0	394	394
— 195,0	78,2	243	244	— 192,5	80,7	338	336
— 193,7	79,5	287	288	— 188,7	84,5	534	528
— 192,2	81,0	343	349	— 185,4	87,8	—	760 (extr.)
— 190,7	82,5	409	419	—	—	—	—

a) Dampfdruck: Messungen haben wir an 4 verschiedenen Substanzproben angestellt. Als Temperaturbad verwandten wir flüssige Luft, deren Temperatur, gemessen mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer, durch Einleiten vorgekühlten Wasserstoffs erniedrigt oder durch Zugabe flüssigen Sauerstoffs erhöht wurde. Wir benutzten wieder eine Quarzspirale als Nullinstrument.

Den berechneten Drucken liegt die Gleichung

$$\log p = 6,897 - \frac{352,7}{T}$$

zugrunde. Sie liefert für T_s den Wert $87,8^\circ\text{K}$ ($t_s = -185,4^\circ\text{C}$). Die Siedetemperatur des OF liegt mithin zwischen denen des O_2 und F_2 . Die Verdampfungswärme beträgt $1,613 \text{ kcal/Mol}$. Mit dem Wert 18,4 für die TROUTON'sche Konstante fügt sich das OF gut in

die Reihe der im gleichen Temperaturgebiet siedenden zweiatomigen Gase ein (TROUTON's Konstante für O_2 : 18,1; F_2 : 18,1; CO : 17,7; N_2 : 17,3) (Argon 17,7, einatomig!).

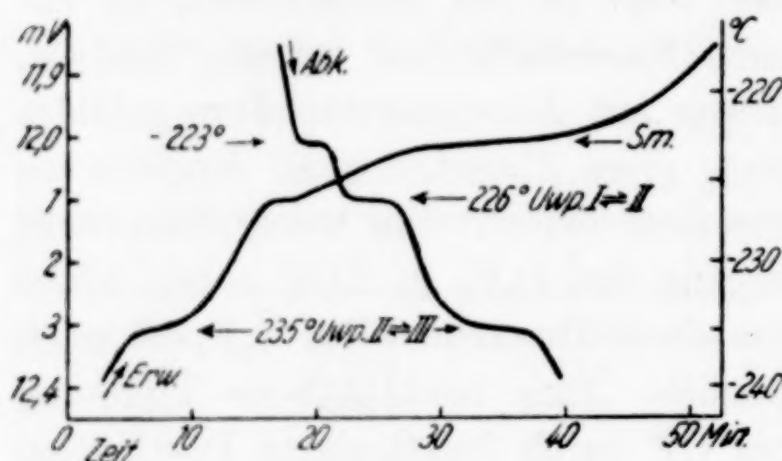


Fig. 2
Schmelz- und Erstarrungskurve des OF

b) Schmelztemperatur: Zur Aufnahme der Erstarrungskurven wurde das Meßgefäß (Fig. 1) in

flüssigen Wasserstoff, zur Aufnahme der Schmelzkurven in flüssige Luft eingetaucht. Als Fixpunkte bei der Eichung des Thermoelements benutzten wir die Dampfdrucke, die Schmelztemperatur und den Umwandlungspunkt $\text{II} \rightarrow \text{I}$ des Sauerstoffs und die Siedetemperatur des Wasserstoffs.

Sowohl die Abkühlungs- als auch die Erwärmungskurven zeigten je 3 gut ausgeprägte, reproduzierbare Haltepunkte bei -223° , -226° und -235°C (vgl. das Kurvenpaar in Fig. 2). Die direkte Beobachtung lehrte, daß das Schmelzen bei etwa -224° begann, und also die Haltezeit bei -223° der Schmelztemperatur zugeordnet werden muß. Bei -235°C war mit Sicherheit noch alles fest; diese Haltezeit entspricht somit einer Umwandlung zweier OF-Formen ineinander innerhalb der festen Phase. Bezüglich der Haltezeit bei -226° möchten wir, da auch sie der direkten Beobachtung zufolge im festen Gebiet lag, ihres ausgesprochenen Charakters wegen dasselbe, d. h. eine weitere Umwandlungstemperatur annehmen.

Wir finden also neben der Schmelztemperatur von -223° noch zwei Umwandlungstemperaturen bei -235° und -226° . Das Auftreten von Umwandlungstemperaturen beobachtet man bei fast allen sehr tief schmelzenden Stoffen. Es muß dahingestellt bleiben, ob es sich bei diesen Umwandlungen um Allotropien oder innermolekulare Umwandlungen handelt.

Bemerkenswert ist das nahe Zusammenliegen der Schmelztemperaturen des OF (-223°) und OF_2 (-224°).

c) Die Messungen des spezifischen Gewichts waren mit denen des Dampfdruckes verbunden (vgl. Abschnitt IIa). Die Kenntnis des Drucks war zur Berechnung derjenigen Menge OF nötig, die sich außerhalb des Pyknometers im Gasraum befand. Sie schwankte zwischen 16 und 31 mg und wurde von der Gesamtmenge des OF (1,677 g), die sich durch volumetrische Messung des vergasteten Pyknometerinhalts ergab, abgezogen.

Tabelle 4
Dichte des OF

t	d	t	d
$-198,0$	1,401	$-192,2$	1,367
$-196,1$	1,391	$-191,0$	1,362
$-195,0$	1,384	$-190,7$	1,360
$-193,7$	1,378	-225	1,625 (fest)

Mit Hilfe der Gleichung $d = 1,82_3 - 0,0056 \cdot T$ ($T = t + 273$) erhält man: $d_{\text{kp}} = 1,33$. Aus $MV_{\text{kp}} = 26,3 \text{ cm}^3$ folgt für das Volumen der „Molkugel“ $22,7 \text{ \AA}^3$, für ihren Radius $R = 1,76 \text{ \AA}$. Abweichend hiervon erhält man $R = 1,86 \text{ \AA}$, wenn man um 2 sich berührende Einheitskugeln (O und F) eine Kugel beschreibt. In Wirklichkeit dürfte das OF -Molekül die Form eines Rotationsellipsoids haben; die Halbachsen haben dann die Länge 1,71 und 1,86 \AA (Drehachse).

Nach dem Abkühlen des OF mittels flüssigen Wasserstoffs ergab sich: $d_{\text{fest}} = 1,625$. Demnach ist $d_0 = 1,77$ und $d_0/d_{\text{kp}} = 1,33$, abweichend vom LORENZ'schen Wert 1,414.

d) Chemisches Verhalten des OF : Um ein Bild von der Reaktionsfähigkeit des OF zu gewinnen, haben wir das Gas durch ein dünn ausgezogenes Glasrohr dem jeweiligen Reaktionsteilnehmer, der sich in einem Reagenzrohr befand, zugeführt. Das Vorratsgefäß für das OF brauchte zu diesem Zweck nur einige Augenblicke aus der flüssigen Luft entfernt zu werden, bis das Gas abblies. Wir geben unsere Beobachtungen gekürzt in nachstehender Tabelle.

Tabelle 5

Umgesetzter Stoff	Reaktionsbeginn	Reaktionsform
S pulv.	Zimmertemperatur	Erwärmung, blaue Flamme
Se pulv.	„	Erwärmung, fahle Flamme, Nebel
Si amorph	„	Erglühen, weißer Rückstand (SiO_2)
B amorph	„	Erglühen
Sb pulv.	etwa 200°	Erglühen, Nebel
C (Holzkohle)	„ 300°	Erglühen
P rot	Zimmertemperatur	Fahle Flamme, Nebel
Br_2 -Dampf	Nach Zündung mit Sparflamme	Verpuffung
Br_2 flüssig	etwa 50°	Flamme
J	„ 100°	Flamme, Nebel
Mg pulv.	Dunkle Rotglut	Helle Lichtentwicklung
Ca (Späne)		
Zn, Fe pulv.		
Al (Späne)	Rotglut	Erglühen
Hg	Rotglut	Fluorierung nur oberflächlich
	Zimmertemperatur	Ausbildung einer braunen Haut, beim Erwärmen lebhafte Reaktion, Bildung von gelbem Fluorid
Pb, Sn	etwa 400°	Erglühen
W pulv.	„ 300°	Erglühen, Nebel
Ag-Draht	„ 300°	Erglühen
WO_3	Rotglut	Erglühen, Nebel
KJ	Zimmertemperatur	Braunfärbung durch ausgeschiedenes Jod
KBr	„	Gelbfärbung (Bromabscheidung)
HgJ_2	„	Gelbfärbung (HgF_2 !), Erwärmung, Entwicklung von Joddämpfen
KNO_2	Zimmertemperatur	Zischen, Entwicklung nitroser Gase
Watte	etwa 300°	Flamme
Leuchtgas	Nach Zündung mit Sparflamme	Verknallen

Die Reaktionsfähigkeit des OF ist also sehr groß und erinnert an diejenige des elementaren Fluors.

Die Beständigkeit des OF ist in Quarzgefäßen und bei Zimmertemperatur für alle Untersuchungen groß genug. Gasproben, die wir nach 25 und 85 Minuten mit HJ behandelten, zeigten keinen Unterschied im Gehalt an OF.

Zusammenfassung

Die wichtigsten physikalischen und chemischen Konstanten der neuen Sauerstofffluoride O_2F_2 und OF werden mitgeteilt. Eine für die Darstellung von OF aus O_2F_2 geeignete Apparatur wird beschrieben.

Herr Dipl.-Ing. W. KWASNIK hat uns bei der Bearbeitung des O_2F_2 unterstützt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für ihre materielle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Breslau, Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1933.

Die Schmelztemperatur des NF_3

Von OTTO RUFF und WALTER MENZEL

Mit einer Figur im Text

Bei der Bestimmung der Schmelztemperatur des NF_3 durch RUFF und CLUSIUS¹⁾ war eine direkte Beobachtung des Schmelzvorganges nicht möglich gewesen, da das Meßgefäß in einen Wasserstoffverflüssiger eingebaut war. Das Auftreten dreier Wendepunkte in der Erwärmungskurve war dementsprechend dahin „gedeutet“ worden, daß die am tiefsten gelegene und am längsten zu verfolgende Haltetemperatur dem Schmelzen des NF_3 , die beiden anderen Haltetemperaturen dem Schmelzen von Verunreinigungen entsprachen, die sich im flüssigen NF_3 praktisch nicht oder nur wenig lösten.

Die Gegenwart entsprechend großer Mengen derartiger Verunreinigungen in unserem NF_3 war äußerst unwahrscheinlich. Im Anschluß an die Messungen der Schmelztemperatur des OF_2 ²⁾ haben wir deshalb (in der dort beschriebenen Weise und unter Verwendung von flüssigem Wasserstoff als Kühlmittel) an dem sicher reinen NF_3 , welches MENZEL und MOHRY³⁾ für ihre Dampfdruckmessungen dargestellt hatten, die Schmelztemperatur erneut bestimmt.

In Fig. 1 sind 2 Paar der ermittelten Abkühlungs- und Erwärmungskurven dargestellt, die sich von Versuch zu Versuch nur wenig unterscheiden. Die Erwärmungskurven zeigen 2 Haltepunkte bei $-208,5^\circ$ und -219°C .

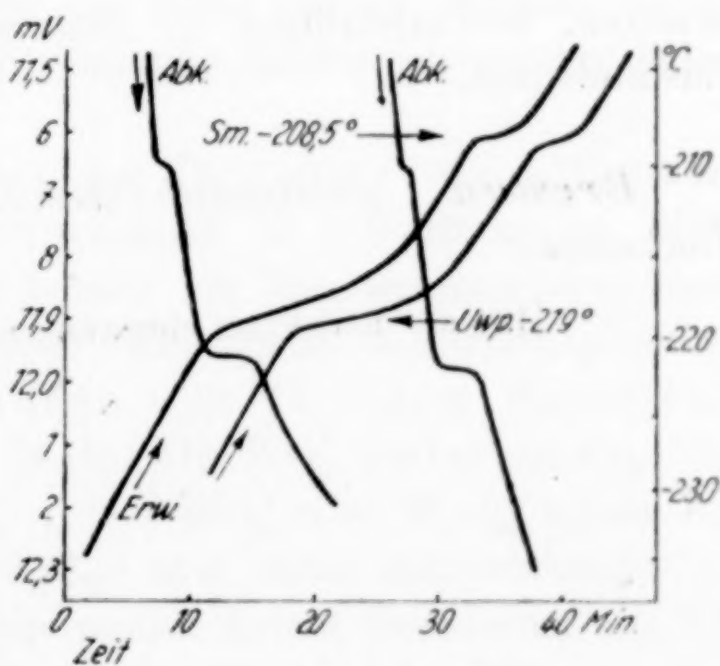


Fig. 1

¹⁾ O. RUFF u. K. CLUSIUS, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 267.

²⁾ Vgl. die vorhergehende Arbeit.

³⁾ W. MENZEL u. F. MOHRY, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 257.

die den von RUFF und CLUSIUS gleichfalls in einer Erwärmungskurve festgestellten $-208,8$ bzw. $-216,6^{\circ}$ C entsprechen. In den Abkühlungskurven liegen die gleichen Temperaturen der unvermeidlichen Unterkühlung wegen rund $1\frac{1}{2}^{\circ}$ tiefer. Der dritte der früher beobachteten Haltepunkte erwies sich als nicht reproduzierbar und trat auch in den Abkühlungskurven nicht auf. Der allmähliche Anstieg der Kurven oberhalb -219° erscheint uns durch eine unzureichende Geschwindigkeit des Temperatúrausgleichs im festen NF_3 veranlaßt. Es läßt sich während des Erwärmens einwandfrei sehen, daß das NF_3 bei -219° noch fest ist und daß das Schmelzen des NF_3 erst bei $-208,5^{\circ}$ erfolgt. Daraus ist zu schließen, daß die Haltetemperatur bei -219° durch eine Umwandlung im festen NF_3 veranlaßt ist; man sieht auch, daß das bei tiefer Temperatur schneeweiße, undurchsichtige Fluorid bei -219° glasig-kristallin wird. Die aus dem thermischen Effekt erschlossene Umwandlung im festen NF_3 bedürfte noch der röntgenographischen Sicherung; zur Zeit sind uns bei so tiefen Temperaturen röntgenographische Messungen aber nicht möglich.

Zusammenfassung

Die Schmelztemperatur des reinen NF_3 liegt bei $-208,5^{\circ}\text{C}$. Das feste NF_3 zeigt bei -219° die Umwandlung einer energieärmeren, trüb-kristallinen in eine energiereichere, glasig-kristalline Zustandsform.

Breslau, *Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1933.

Röntgenographische Feststellung neuer Verbindungsformen. I.

Die Wolframoxyde W_4O_{11} und W_8O_{23}

Von FRITZ EBERT und HELMUT FLASCH¹⁾

Mit 3 Figuren im Text

Durch die Verbindung röntgenographischer und analytischer Arbeit wird gezeigt, daß z. B. bei Wolframoxyden Pseudomorphosen nachgewiesen werden können, deren besonderes Kennzeichen das Nebeneinanderbestehen verschiedener Valenzstufen des Zentralatoms ist. Diese Pseudomorphosen, die eine Mittelstellung zwischen einer echten Verbindung und einem Mischkristall einnehmen, können trotzdem als eigene Valenzstufen und definierte chemische Verbindungen behandelt werden, insofern auch sie innerhalb bestimmter Temperatur-, Druck- und Konzentrationsintervalle ihre Zusammensetzung beibehalten.

Die neue Arbeitsrichtung kann den potentiometrischen bzw. konduktometrischen Messungen zur Seite gestellt werden, die zur Ermittlung mancher bisher unbekannter Salzformen geführt haben.

Gelegentlich von Versuchen zur Darstellung von β -Wolfram²⁾, dessen irreversibler Umwandlungspunkt in α -Wolfram bei 600°C liegt, erhielten wir aus WO_3 bereits bei Zimmertemperatur durch Anwenden aktiven Wasserstoffs einheitliche Reduktionsprodukte, die durch stufenweisen Abbau von je einem Sauerstoffbaustein aus einem acht Moleküle WO_3 umfassenden Elementarbereich entstehen. Aus 8 WO_3 oder W_8O_{24} erhält man zuerst W_8O_{23} , dann W_8O_{22} (W_4O_{11}) usw. unter entsprechender Abgabe von Sauerstoff. Die Oxyde stellen keine Gemische aus WO_3 und WO_2 dar, sondern besitzen aus der Struktur des WO_3 ableitbare selbständige Gitter, in denen 6- und 4wertige W-Bausteine nebeneinander bestehen.

¹⁾ Auszug aus der Diplomarbeit: H. FLASCH, Technische Hochschule Breslau 1933.

²⁾ H. HARTMANN, F. EBERT u. O. BRETSCHNEIDER, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 116.

Durch die vorliegende Arbeit ist die stark umstrittene Existenz des W_4O_{11} sichergestellt.¹⁾

I. Apparatur und Ausgangsmaterial

Die Entladungsapparatur bestand aus einem 1 m langen Pyrex-, später Jenaer-Glasrohr von 25 mm ϕ , durch dessen Enden Aluminiumelektroden bis auf einen Abstand von 30 cm einander genähert werden konnten. Zwischen den Elektroden befand sich in Porzellanschiffchen das zur Untersuchung gelangende WO_3 .

Mit Hilfe von Öl- und Diffusionspumpen, Vorratsbehältern und Gaszufuhrreglern stellte sich ein konstanter H_2 -Druck von 2 mm Hg ein, wobei dann der aktive Wasserstoff durch Glimmentladung mittels eines an die Elektroden gelegten Wechselstroms von 1000 Volt und 0,1 Amp. erzeugt wurde. Die Apparatur gestattete ferner die Porzellanschiffchen mit den Reduktionsprodukten unter vollständigem Luftabschluß in sicher schließende Waagegläsern einzuführen und die Proben für die röntgenographische Untersuchung mit allen Vorsichtsmaßregeln in die hierfür üblichen Markkapillaren zu bringen.

Bei allen Versuchen benutzten wir zwei verschiedene WO_3 -Proben als Ausgangsmaterial:

1. Substanz A: WO_3 aus der Institutssammlung mit einer röntgenographisch ermittelten Korngröße von 10^{-6} cm.

2. Substanz B: WO_3 dargestellt aus reinem wiederholt umkristallisierten Ammonium-Para-Wolframat.

Hierzu wurden 100 g in 500 cm³ kochendem Wasser gelöst und mit 500 cm³ kochender verdünnter (1:1) HNO_3 in dünnem Strahl unter dauerndem Rühren versetzt. Der Niederschlag wurde abgenutscht, mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, und bei 600° C in einer Pt-Schale geglüht.

Hierdurch erhielten wir eine Probe, die eine für die röntgenographischen Untersuchungen besonders günstige Korngröße von 10^{-5} cm besaß.

II. Durchführung der Versuche

Beim Einsetzen der Glimmentladung färbte sich die Oberfläche des WO_3 sofort blauviolett. Diese Erscheinung ist längst bekannt; sie wird bekanntlich zum Nachweis von vorhandenem aktivem Wasserstoff benutzt.

Im Röntgenogramm nach DEBYE-SCHERRER traten neben dem WO_3 Linien strukturell unbekannter Körper auf. Befand sich das Präparat mit großer Oberfläche in hauchdünner Stärke im Schiffchen (1—2 mg Substanz auf 5—6 cm² Oberfläche), so traten keine WO_3 -

¹⁾ L. WÖHLER, Z. Elektrochem. **38** (1932), 808; E. TARJÁN, Naturwiss. **19** (1931), 166; I. v. LIEMPT, Rec. d. trav. chim. **50** (1931), 343.

Linien mehr auf, ein Zeichen dafür, daß mindestens ein neues Reduktionsprodukt vorlag. Da diese geringen Substanzmengen, die wohl für eine röntgenographische Untersuchung ausreichten, für eine chemische Analyse zu gering waren, mußte bei Einwaagen bis zu 100 mg durch fortwährendes Umrühren mit einer von außen magnetisch bewegten Eisenspirale die Oberfläche erneuert werden, wodurch die Versuchsdauer auf mehrere Stunden ausgedehnt werden mußte. Hierbei erwärmte sich dann das Entladungsrohr auf ungefähr 60—70°C.

Bei diesen Versuchen konnte noch kein metallisches Wolfram erhalten werden; die erhaltenen Reduktionsprodukte zeigten sich mehr oder weniger beständig an der Luft (vgl. unten).

III. Chemische Analyse

Es wurde zunächst versucht, aus der Gewichts Differenz zwischen eingewogener Menge WO_3 und dem reduzierten Produkt die Zusammensetzung der bei der Reduktion erhaltenen Substanz zu ermitteln. Diese gewichtsanalytische Methode versagte vollständig, da ein Teil des bei der Reduktion entstandenen Wassers von dem oberflächenaktivem Reaktionsprodukt adsorbiert wurde.

Ausgezeichnet bewährte sich dagegen die Oxydation der reduzierten Substanzen mit KMnO_4 , eine Methode, die schon LEISER¹⁾ bei der Analyse von elektrolytisch erzeugtem W_4O_{11} angewandt hatte.

Da sich das Reduktionsprodukt auf Grund seiner Oberflächenaktivität in 5%iger Schwefelsäure kolloidal in der Wärme löste, konnte eine Oxydation mit n/100- KMnO_4 -Lösung ohne Bedenken in saurer Lösung durchgeführt werden. Da jedoch eine verdünnte KMnO_4 -Lösung unbeständig ist, wurde bei jeder Titration zu gleicher Zeit unter denselben Bedingungen ein Blindversuch durchgeführt, der für den Faktor der KMnO_4 -Lösung maßgebend war. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, daß die gewogene reduzierte Substanz mit überschüssiger KMnO_4 -Lösung in der Hitze behandelt wurde. Die Lösung wurde nach beendeter Oxydation mit überschüssiger n/100-Oxalsäurelösung entfärbt und mit n/100- KMnO_4 -Lösung zurücktitriert.

Der Gang der Analyse sei an folgendem Beispiel erläutert:

Einwaage 47,0 mg (red. Substanz)

	Hauptversuch in cm^3	Blindversuch in cm^3
n/100- KMnO_4	17,4	18,35
n/100-Oxalsäure (Faktor 1,0195) .	10,05	21,15

¹⁾ H. LEISER, Z. Elektrochem. 13 (1907), 690.

Hieraus berechnet sich der Faktor für die $n/100\text{-KMnO}_4$ -Lösung zu 1,175; daher wurden zur Oxydation verbraucht:

$$17,4 \cdot 1,175 - 10,05 \cdot 1,0195 = 10,20 \text{ cm}^3 \text{ n/100-KMnO}_4,$$

die 0,816 mg Sauerstoff entsprechen. Mithin sind aus 47,000 mg Ausgangssubstanz 47,816 mg WO_3 entstanden. Bei einem Molekulargewicht von 232 für WO_3 erhält man für das Reduktionsprodukt ein Molekulargewicht von 228,04.

Der Vergleichbarkeit halber haben wir bei allen Versuchen die Reduktionsprodukte auf eine Bruttoformel W_xO_y bezogen, bei der x nicht ganzzahlig zu sein brauchte.

Durch Subtraktion von 184 für W erhält man für den restlichen Sauerstoff 44,04 oder $x = 44,04 : 16 = 2,752_5$.

Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der theoretischen Bruttoformel für W_4O_{11} oder $\text{W}_1\text{O}_{2,750}$.

Diese Bestimmungsmethode enthält so geringe Fehlerquellen, daß sogar vollständig unberücksichtigt bleiben kann, ob das durch Reduktion des WO_3 mittels der Glimmentladung entstandene Wasser vom Reduktionsprodukt selbst quantitativ adsorbiert wurde. Der maximal mögliche Fehler läßt sich hierbei errechnen; an Stelle eines Molekulargewichts von z. B. 228,04 erhielte man 227,99 oder an Stelle von $x = 2,752_5 \rightarrow x' = 2,748_8$.

Das Ergebnis einer Reihe von Versuchen mit den Ausgangssubstanzen A und B ist in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt, wobei schon hier der röntgenographische Befund dadurch mit berücksichtigt werden soll, daß die gefundenen verschiedenen Kristallarten nach WO_3 und den unbekannten Körpern X und Y unterschieden werden sollen.

Tabelle 1

Vers.-Nr.	Substanz	Zeit (Std.)	Einwaage mg der red. Subst.	Chemische Analyse	Röntgenbefund		
					WO_3	X	Y
1	B	1,5	100	$\text{WO}_{2,878} = \text{W}_8\text{O}_{23}$	—	++	—
2	B	3	79	$\text{WO}_{2,875} = \text{W}_8\text{O}_{23}$	—	++	—
3	B	4	100	$\text{WO}_{2,879} = \text{W}_8\text{O}_{23}$	—	++	—
4	B	6	84	$\text{WO}_{2,845} = \begin{cases} \text{W}_8\text{O}_{23} \\ (\text{W}_4\text{O}_{11}) \end{cases}$	—	(++)	(+)
5	A	5	60	$\text{WO}_{2,781} = \begin{cases} \text{W}_4\text{O}_{11} \\ (\text{W}_8\text{O}_{23}) \end{cases}$	—	(+)	(++)
6	A	7	60	$\text{WO}_{2,753} = \text{W}_4\text{O}_{11}$	—	—	++
7	A	7	26	$\text{WO}_{2,749} = \text{W}_4\text{O}_{11}$	—	—	++

Anmerkung: — Interferenzen der Kristallart fehlen.

++ „ „ „ allein vorhanden.

(++) „ „ „ vorwiegend vorhanden.

(+) „ „ „ in Spuren vorhanden.

$\text{W}_8\text{O}_{23} = \text{WO}_{2,875}$; $\text{W}_8\text{O}_{22} = \text{W}_4\text{O}_{11} = \text{WO}_{2,750}$.

W_8O_{23} erwies sich hierbei als an Luft äußerst leicht oxydabel, während W_4O_{11} erst im Verlauf mehrerer Tage an Luft sich langsam aufoxydierte.

Übrigens gelang es auch die Substanz *B* zu reinem W_4O_{11} zu reduzieren.

IV. Röntgenographischer Teil

Sämtliche Reduktionsprodukte wurden nach der Debye-Scherrer-Methode unter Anwendung der mit Nickel gefilterten Cu-K α -Strahlung einer Ott-Selmayr-Röhre untersucht, wobei streng vermieden wurde, daß die Substanzen mit Luft in Berührung kamen.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, traten bei den Reduktionsprodukten zwei neue Kristallarten X und Y auf, für die die chemische Analyse die Formeln W_8O_{23} und W_4O_{11} forderte. Es ist somit festzustellen, ob der röntgenographische Befund ein gleiches Ergebnis zuläßt.

Ausgangspunkt für diese Überlegungen ist die von H. BRÄKKEN¹⁾ aufgestellte Kristallstruktur des triklinen, pseudomonoklinen WO_3 . Fig. 1 zeigt einen Teil des Elementarkörpers,

und zwar denjenigen Bereich für ein Molekül WO_3 . Eine Verdoppelung der Kantenlängen führt zu den Identitätsabständen, so daß der dadurch entstandene Körper 8 WO_3 -Moleküle enthält. In der Fig. 1 ist der Wolframbaustein an den Ecken des deformierten Würfels untergebracht, die Sauerstoffbausteine befinden sich auf den Mitten der Kanten. Die Abstände der Schwerpunkte sind zahlenmäßig ausgedrückt, so daß 2 Sauerstoffbausteine minimal 2,46 Å, maximal 2,85 Å voneinander entfernt sind. Der Abstand zwischen Wolfram und Sauerstoff schwankt zwischen 1,885 und 1,91 Å. Der Wolfram-

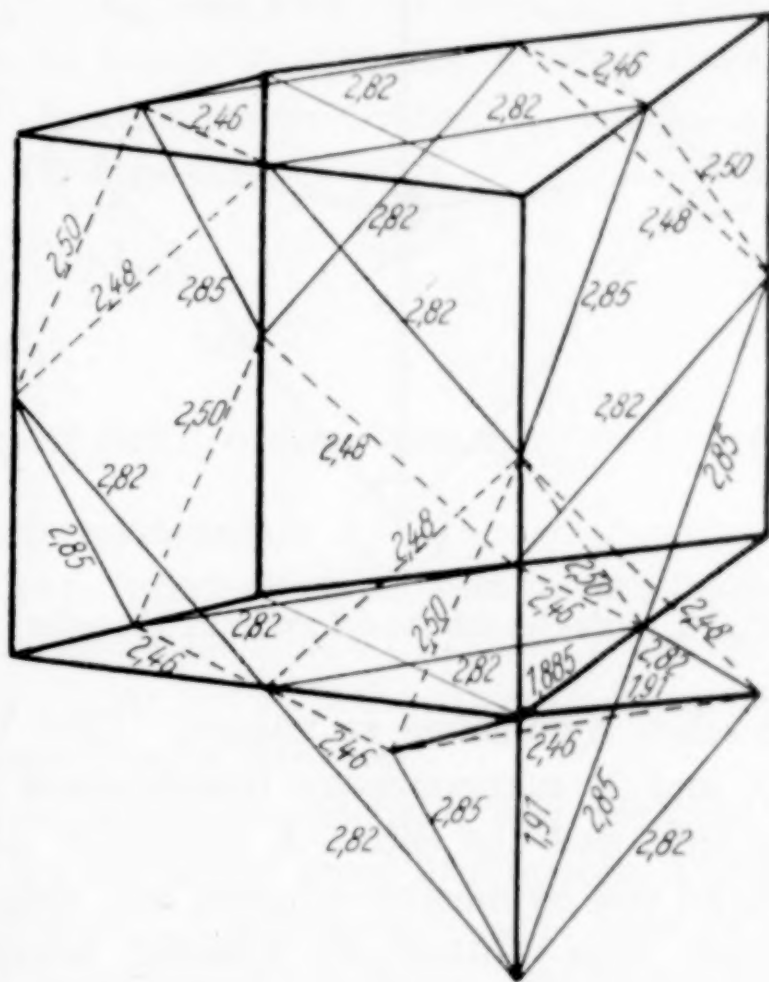


Fig. 1. Gitterbereich für ein Molekül WO_3 .

¹⁾ H. BRÄKKEN, Z. Kristallogr. 78 (1931), 484.

baustein ist von 6 Sauerstoffionen umgeben, die ein stark deformiertes Oktaeder bilden (vgl. Fig. 2).

Nach V. M. GOLDSCHMIDT haben 2 Sauerstoffionen, wenn sie Kugelgestalt besitzen und einander berühren, einen Abstand von 2,64 Å. Es ist daher ohne weiteres ersichtlich, daß die Sauerstoffionen stark deformiert sind, und im Gitter des Kristalls zu Span-

nungen zwischen einzelnen Bausteinen führen.

Bei Energiezufuhr von außen, wie z. B. bei einer statthabenden Reduktion, wird also das Gitter bestrebt sein, einen Spannungsausgleich zu schaffen, der zwangsläufig mit einer Erhöhung der Gittersymmetrie verbunden sein muß. Das ursprünglich pseudomonokline Gitter des WO_3 wird daher bei einem stufenweisen

Abbau von O-Bausteinen bestrebt sein, sich der ku-

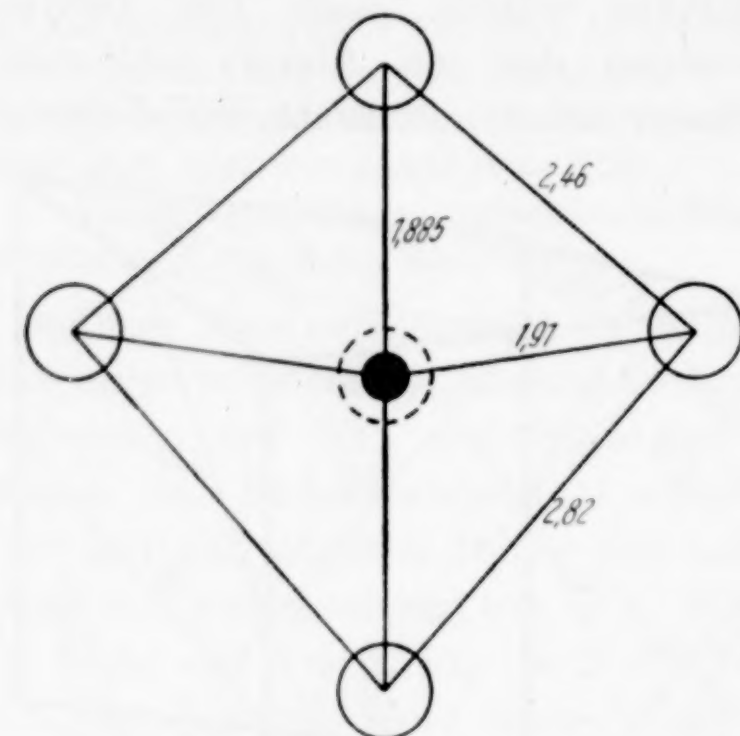


Fig. 2. Aufsicht auf das deformierte Oktaeder

bischen Symmetrie zu nähern. Eine Vermessung der den Gittern X und Y zukommenden Interferenzen führt tatsächlich zu dem Ergebnis, daß das Gitter X gegenüber dem des WO_3 einen höheren Grad von Symmetrie erhalten hat, desgleichen das Gitter Y gegenüber dem Gitter X. Obwohl komplizierte Gitter vorzuliegen scheinen, ist doch der geforderte Beweis sehr einfach zu erbringen, da die in diesen Fällen geringen Abweichungen vom ideal-kubischen Gitter sich mit mathematischer Genauigkeit erfassen lassen.

Die Interferenzen eines kubischen Gitters lassen sich durch folgende quadratische Formel ausdrücken:

$$\sin^2 \vartheta/2 = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) = k_{11} \sum h_v^2 \quad (1)$$

h, k, l = die MILLER'schen Indizes des reziproken Gitters,

a = die Würfelkantenlänge,

ϑ = Winkel zwischen der ursprünglichen Richtung des Röntgenstrahles der Wellenlänge λ und der durch Reflexion an einer Netzebene ($h k l$) entstandenen Richtungsänderung.

Es reflektieren daher die 6 Würfelflächen ($h00, 0h0, 00h, \bar{h}00, 0\bar{h}0, 00\bar{h}$) bzw. analog die 12 Rhombendodekaederflächen,

8 Oktaederflächen usw. nach Gleichung (1) unter dem gleichen Winkel ϑ , d. h. in einer Interferenzlinie.

Tritt nun eine geringe Deformation des kubischen Gitters derart ein, daß die 3 Würfelkanten verschieden lang werden, d. h. $a_1 \neq a_2 \neq a_3$ und die Winkel zwischen den Kanten von 90° abweichen, d. h. $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3 \neq 90^\circ$ werden, mithin aus dem kubischen ein triklinen Gitter geworden ist, so ist die Gleichung (1) zu erweitern in:

$$\sin^2 \vartheta/2 = k_{11} h^2 + k_{22} k^2 + k_{33} l^2 + 2k_{12} h k + 2k_{23} k l + 2k_{13} h l, \quad (2)$$

wobei die Koeffizienten $k_{11} \dots k_{33}$ ein Maß für die eingetretenen Deformationen bilden, denn in ihnen stecken die 6 ein Parallelepiped mit dem Volumen V bestimmenden Größen $a_1, a_2, a_3, \alpha_1, \alpha_2$ und α_3 entsprechend den Gleichungen:

$$k_{11} = \frac{\lambda^2}{4V^2} \cdot a_2^2 \cdot a_3^2 \cdot \sin^2 \alpha_1; \quad (3)$$

k_{22} und k_{33} zyklisch vertauscht,

$$k_{12} = \frac{\lambda^2}{4V^2} \cdot a_1 \cdot a_2 \cdot a_3^2 (\cos \alpha \cos \alpha_2 - \cos \alpha_3); \quad (4)$$

k_{23} und k_{13} gleichfalls zyklisch vertauscht.

Die ursprünglich zu einer Interferenzlinie zusammengefaßten Reflexe der 6 Würfel; 12 Rhombendodekaeder; 8 Oktaederflächen usw. müssen daher nach Gleichung (2) für jede Fläche einzeln auftreten, d. h. sie spalten sich in entsprechender Zahl auf.

Zwischen diesen beiden Extremfällen höchster und niedrigster Symmetrie liegen die Fälle, bei denen aus einer bestimmten Anzahl unterbliebener bzw. stattgehabter Aufspaltungen auf bestimmte Deformationsrichtungen bzw. in umgekehrtem Sinne, Entspannungsrichtungen geschlossen werden kann, für die es besondere Erkennungszeichen gibt.

Beispiele:

- a) Oktaederfläche ($h h h$) aufgespalten, dagegen Würfelfläche ($h O O$) einfach, deutet darauf hin, daß die Kantenwinkel vom rechten Winkel abweichen, jedoch die Kanten selbst gleich lang sind.
Deformationsrichtung: Raumdiagonale.
Rhomboedrische Verzerrung.
- b) Oktaederfläche einfach, dagegen Würfelfläche aufgespalten, besagt, daß die Würfelkante die Deformationsrichtung darstellt. Die rechten Winkel sind erhalten geblieben, während die Kanten ungleich lang sind. Tetragonale Deformation. Spaltet die Würfelfläche sogar in 3 Linien auf, so müssen auch alle 3 Kantenlängen verschieden sein; man würde von einer rhombischen Deformation sprechen.

c) Spalten beide Netzebenenarten auf, so ist gleichfalls die Zahl der auftretenden Einzellinien zu beachten. Die Deformationsrichtung liegt in der Flächendiagonale und deutet mindestens auf monokline Symmetrie. Für alle diese Überlegungen müssen die mathematischen Grundsätze, die in den Gleichungen (2) und (3) und (4) enthalten sind, erfüllt sein.

Die Gitter des WO_3 , der Kristallarten X und Y eignen sich vorzüglich als praktische Beispiele für die oben entwickelten Gedankengänge, da die Deformationsbeträge von der Größenordnung sind, daß einerseits die Aufspaltungen mäßiger $\sum h_v^2$ -Werte einander nicht überlagern, andererseits die für die Beispiele a) bis c) spezifischen Kennzeichen gerade noch erkennbar sind, und schließlich durch die einander fast gleichen Kantenlängenwerte die Vergleichbarkeit der Gitter untereinander gewährleistet ist.

In der Fig. 3 sind, nach den Ablenkungswinkeln geordnet, die Debye - Scherrer - Diagramme von a) WO_3 , b) X (W_8O_{23}) und c) Y (W_4O_{11}) aufgeführt. Aus der quadratischen Form:

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0,0415 (h^2 + k^2) + 0,0425 l^2$$

errechnen sich die Gitterkonstanten des tetragonalen W_4O_{11} zu: $a = 2 \times 3,78 \text{ \AA}$ und $c = 3,73_5 \text{ \AA}$; $V/4 = 53,36 \text{ \AA}^3$.

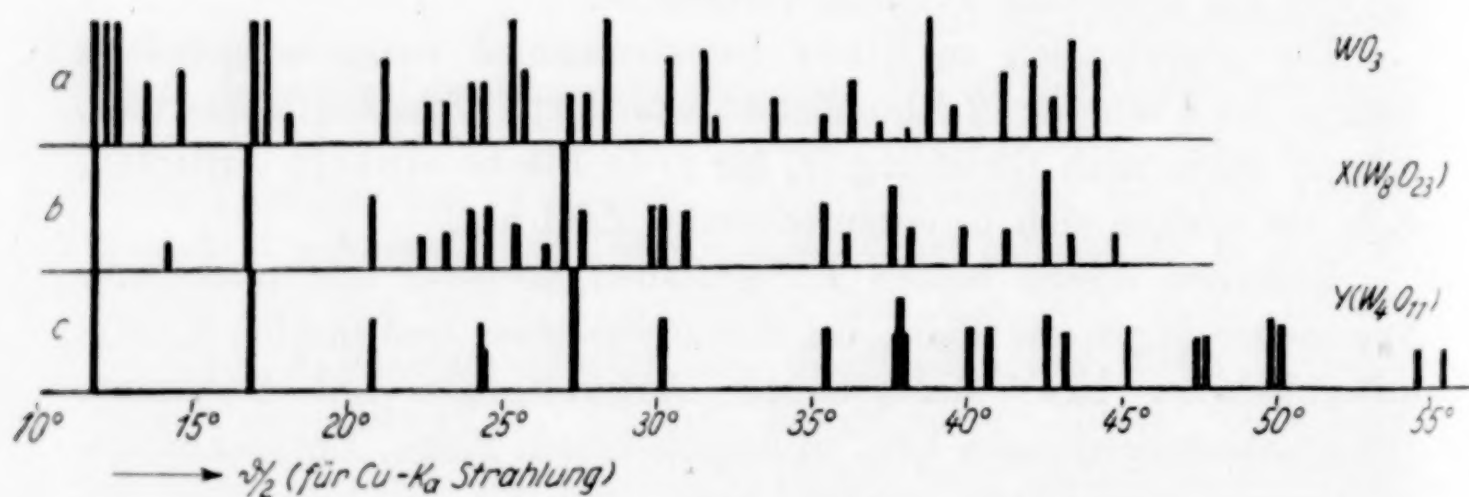


Fig. 3. Debye-Scherrer-Diagramme

Die Ähnlichkeit der 3 Gitter geht daraus hervor; vor allem ist aus der Abnahme der Zahl der Aufspaltungen zu erkennen, daß der Grad der Symmetrie beim Gitter Y (rein tetragonal) höher ist als beim Gitter X (noch schwach monoklin).

Da nach den Versuchsbedingungen keine Bausteine in das Gitter gelangt sein können, die durch kontrapolarisierende Wirkung eine Symmetrieerhöhung der beiden neuen Gitter veranlaßt haben könnten, folgt mit zwingender Notwendigkeit, daß die Abnahme der Gitterspannungen durch einen schrittweisen Abbau des Sauerstoffs zu erklären ist. Auf Grund der strukturtheoretischen Über-

legungen muß die Entfernung des Sauerstoffs an den Deformations- bzw. Spannungsmaximis beginnen und sich dann stufenweise fortsetzen (vgl. Fig. 1). 8 Moleküle WO_3 waren zum Elementarbereich zusammengefaßt, der somit 24 Sauerstoffionen enthielt. Die erste, und was wohl noch wichtiger ist, auch einzig mögliche Abbaustufe, gekennzeichnet durch die Kristallart X, führt zum W_8O_{23} . Das Röntgenogramm sagt aus, daß die Deformationen sich noch nicht ausgeglichen haben können, da noch keine wesentliche Erhöhung der Symmetrie eingetreten ist. Das Gitter X des W_8O_{23} ist also instabil und somit erklärt es sich, daß W_8O_{23} leicht oxydabel ist.

Als nächste, wiederum nur einzig mögliche Stufe kommt nur das W_8O_{22} oder mit anderen Worten W_4O_{11} in Frage. Da hier eine bereits merkliche Symmetrieerhöhung eingetreten ist, ist auch damit die gegenüber W_8O_{23} bedeutend erhöhte Beständigkeit des W_4O_{11} , das nun das Gitter Y für sich in Anspruch nimmt, erklärt.

Somit bestätigt der röntgenographische Befund die aus der chemischen Analyse gewonnenen Werte, wodurch die Existenz der Wolframoxyde W_8O_{23} und W_4O_{11} bewiesen ist.

Wenn auch unsere Versuche bisher nur diese beiden Stufen erfaßt haben, so sind doch die nächsten Schritte zum W_8O_{21} und zum W_8O_{20} oder W_2O_5 mit aller Bestimmtheit vorauszusagen, wobei auch hier zu erwarten ist, daß das W_8O_{21} sehr instabil sein wird. Die Existenz von W_5O_{14} usw., über die die Literatur berichtet, kommt daher nicht in Frage.

Ob jedoch bei umfangreicheren Eingriffen in das ursprüngliche WO_3 -Gitter dieses dann noch erhalten bleiben wird, wird wenig wahrscheinlich sein. Bekanntlich besitzt bereits das WO_2 oder nach unserem Schema W_8O_{16} ein eigenes Gitter vom Rutiltypus (Tetragonal).

Aus den röntgenographischen Untersuchungen geht ferner eindeutig hervor, daß sich die Annahme, alle zwischen WO_3 und WO_2 beobachteten Wolframoxyde bestünden nur aus Gemischen von WO_3 und WO_2 , nicht mehr halten lassen kann.

Zusammenfassung

Durch die Verbindung von röntgenographischer und analytischer Arbeit werden selbständige eigenartige Oxydstufen von Wolframoxiden festgestellt, die nebeneinander aus 6- und 4 wertigen Wolframbausteinen bestehen.

Der stufenweise Abbau von je einem Sauerstoffbaustein aus einem 8 Moleküle WO_3 (W_8O_{24}) umfassenden Elementarbereich führt zunächst zu W_8O_{23} , dann W_8O_{22} (W_4O_{11}).

Das Debye-Scherrer-Diagramm erlaubt festzustellen, in welcher Richtung ursprünglich im Gitter vorhandene Deformationen von Bausteinen bei schrittweiser Verminderung der Zahl der Bausteine sich ausgleichen und damit zu einer Erhöhung der ursprünglichen Symmetrie des Gitters führen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung einer Ott-Selmayr-Röntgenröhre, mit der die Debye-Scherrer-Diagramme angefertigt wurden.

Breslau, Röntgenlaboratorium des Anorganisch-chemischen Institutes der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Januar 1934.

Beiträge zur Chemie und Elektrochemie des Rheniums**III. Über die Reduktion der Perrhenate mit Zinn(2)chlorid und eine potentiometrische Bestimmungsmethode für siebenwertiges Rhenium**

Von HANS HÖLEMANN

Der Verlauf der Reduktion von Perrhenaten bzw. Perrheniumsäure mit Zinn(2)chlorid erscheint wichtig, um Wertigkeitsstufen in der Chemie des Rheniums festzulegen. In dem Schrifttum finden sich darüber nur wenige Angaben: E. TURKIEWICZ¹⁾ hat diese Reduktion potentiometrisch verfolgt. Unter den von ihm angewandten Bedingungen (Salzsäurekonzentration 15%, Zimmertemperatur) hat er, bevor 2 Äquivalente Zinn(2)chlorid zugesetzt waren, das Auftreten von Potentialschwankungen beobachtet. Nach jedem Zusatz fällt das Potential der Indikatorelektrode zu negativeren Werten ab, von denen es sich allmählich wieder bis auf seinen alten Wert erholt. Erst nach Verbrauch von 2 Äquivalenten soll es sich dauernd auf negativere Werte einstellen und sich bei Zusatz von mehr Zinn(2)chloridlösung nicht mehr wesentlich ändern. Aus diesem Verhalten schließt der Verfasser, daß als Zwischenstufe fünfwertiges Rhenium auftritt. Nach den kurzen Angaben von I. und W. NODDACK²⁾ geht die Reduktion bis zur Vierwertigkeit. Außerdem haben W. GEILMANN, F. W. WRIGGE und F. WEIBKE³⁾ Zinn(2)chlorid als Reduktionsmittel zugesetzt, um kleine Mengen Rhenium mit Kaliumrhodanid kolorimetrisch zu bestimmen. Elektrolytisch reduzierte, salzsaure Lösungen von Kaliumperrhenat geben diese letztere Reaktion (im folgenden kurz als GEILMANN'sche Reaktion bezeichnet) ohne Zusatz eines Reduktionsmittels, was früher⁴⁾ mit dem Auftreten der gleichen Wertigkeitsstufe wie bei dem angeführten kolori-

¹⁾ E. TURKIEWICZ, Rocznikow Chemji **12** (1932), 589.

²⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **215** (1933), 153.

³⁾ W. GEILMANN, F. W. WRIGGE u. F. WEIBKE, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 217.

⁴⁾ H. HÖLEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 197.

metrischen Verfahren gedeutet wurde. So erschien eine nähere Nachprüfung dieser Verhältnisse notwendig.

I. Über den Verlauf der Reduktion

Der Fortgang der Reaktion wurde bei allen Versuchen potentiometrisch verfolgt mit einer Platinelektrode als Indikatorelektrode und einer n. Kalomelektrode als Hilfselektrode. Da es bekannt und für den zu untersuchenden Fall außerdem durch die Beobachtungen von E. TURKIEWICZ¹⁾ noch besonders belegt ist, daß niedere Wertigkeitsstufen des Rheniums der Hydrolyse unterliegen, mußten erst die Bedingungen festgelegt werden, unter denen die Reaktion störungsfrei verläuft. Die entsprechenden Beobachtungen findet man in der nachfolgenden Zusammenstellung (vgl. Tabelle 1 S. 107).

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Salzsäurekonzentration noch höher genommen werden muß als die Erscheinungen der Hydrolyse es verlangen. Sonst ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein und die Einstellung der Potentiale läßt zu wünschen übrig.

Ferner muß die Reduktion in einem unschädlichen Gas vorgenommen werden. In Luft schwanken die Werte durch die Oxydationswirkung des Sauerstoffes sowohl bei der Einstellung der Zinn(2)chloridlösungen mit Kaliumbichromat²⁾ wie bei der Reduktion der Perrheniumsäure. Die Titrationen mußten in einem Weithalskolben ausgeführt werden, durch dessen Stopfen der Rührverschluß, die Auslaufspitze der mit Zinn(2)chlorid gefüllten Bürette, das Gaseinleitungsrohr, der Stromschlüssel der Kalomelektrode und das Führungsrohr für die Platindrahtelektrode (zugleich als Gasableitungsrohr dienend) durchgeführt waren. Das Gaseinleitungsrohr taucht zweckmäßig in die Rheniumlösung ein. Als Schutzgas wurde Stickstoff (Reinheitsgrad 99,8%) aus einer Bombe verwandt.

0,10119 g Kalumperrhenat (entsprechend 0,0003496 Mol), gelöst in 125 cm³ etwa 15%iger Salzsäure, ergaben mit verschiedenen Zinn(2)chloridlösungen die folgenden Werte (vgl. Tabelle 2 S. 107).

¹⁾ E. TURKIEWICZ, l. c.

²⁾ Nach E. MÜLLER, Elektrometrische Maßanalyse. Dresden, 1932, S. 180.

Tabelle 1

Gehalt der KReO_4 -Lösung an Salzsäure in %	Temperatur in °C	Potential-einstellung	Potential-verlauf	Hydrolyse	Bemerkungen
0	20	langsam	allmählicher Abfall	erst beim nachträglichen Erwärmen der Lösung	sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit; Hydrolyse nach längerem Erwärmen unvollständig
0	80	schnell	sofortiger Abfall auf Werte, die Zinn(2)chloridlösungen zukommen	nach dem Abkühlen und längerem Stehen ganz schwach	sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit
rd. 4,5	20	positiver als bei vorherigen Versuchen	langsamer Abfall	nach $\frac{1}{4}$ Stunde	die Reaktionsgeschwindigkeit steigt merklich
rd. 4,5	80	positiver als bei vorherigen Versuchen	langsamer Abfall	während der Titration	
rd. 8,9	80	langsam	langsamer Abfall, vorge-täuscht durch langsame Einstellung	keine während des Versuches	die Reaktionsgeschwindigkeit genügt noch nicht
rd. 14,8	80	schnell	guter Sprung	keine Hydrolyse, auch nicht beim Eindampfen der Lösung	

Tabelle 2

Für 25 cm ³ n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden verbraucht an SnCl_2 cm ³	Normalität der SnCl_2 -Lösung	Davon verbraucht für obige Menge KReO_4 cm ³	Oder an Gramm-äquivalenten für ein Mol KReO_4
29,80	0,08389	8,35	2,004
30,02	0,08328	8,38	1,995
29,79	0,08390	8,33	1,999
29,95	0,08347	8,38	2,000
30,79	0,08119	8,89	2,064*)
31,58	0,07916	8,96	2,029*)

Anmerkung: Die Zinn(2)chloridlösungen (9 g reinstes Zinn, im Wasserstoffstrom unter Zugabe einiger Tropfen Platinchlor-

wasserstoffsäure in 150 cm³ Salzsäure [*D* 1,19] gelöst, mit ausgekochtem Wasser auf 1500 cm³ verdünnt) änderten ihren Reduktionswert verhältnismäßig rasch und zwar gleichmäßig mit dem Alter, obwohl sie dauernd unter dem Kohlensäuredruck eines Kippapparates standen. Ältere Lösungen gaben unsichere Ergebnisse.

Aus diesen Versuchen folgt, daß unter den angegebenen Bedingungen das Rhenium glatt zwei Äquivalente verbraucht, sich also zur fünfwertigen Stufe reduzieren läßt, was sich mit den Ansichten von I. und W. NODDACK¹⁾ nicht deckt, während W. F. JAKÓB und B. JEŽOWSKA²⁾ diese Wertigkeitsstufe neuerdings erhalten haben, indem sie salzsaure Lösungen von Kaliumperrhenat an Kathoden aus Platin oder Palladium elektrolytisch reduzierten. Deshalb erschien es wünschenswert, festzustellen, ob noch eine weitergehende Reduktion nachweisbar ist oder nicht. Aus diesem Grunde wurden die beiden Versuche, die in der Zusammenstellung durch *) gekennzeichnet sind, solange fortgeführt, bis ein zweieinhalbfacher Überschuß an Zinn(2)chlorid zugesetzt war. Selbstverständlich wurde die endgültige Einstellung der Potentiale peinlichst abgewartet. Trotzdem konnte kein neuer Potentialsprung gefunden werden, der auf eine weitere Wertigkeitsänderung hätte schließen lassen. Beim Eindampfen der entstandenen Lösungen konnten Kriställchen von Kaliumchlororhenat erhalten und unter dem Mikroskop erkannt werden. Ob das so gefundene vierwertige Rhenium sofort in der Lösung entsteht, wenn man mehr Zinn(2)chlorid zugibt, oder sich bildet, indem die fünfwertige Stufe sich beim Eindampfen disproportioniert in vier- und siebenwertiges Rhenium³⁾, läßt sich durch dieses potentiometrische Verfahren nicht entscheiden. Um ferner nachzuprüfen, ob auf anderem Wege mit Zinn(2)chlorid niedrige Wertigkeitsstufen erhalten werden können, wurden Kaliumchlororhenatlösungen (mit dem gleichen Gehalt an Rhenium) dieser potentiometrischen Reduktion unterworfen (in 10 und 15%iger Salzsäure). Schon nach dem Zusatz geringer Mengen von Zinn(2)chlorid fielen die Potentiale auf Werte, wie sie bei der Reduktion von Perrhenat beobachtet wurden, nachdem mehr als 2 Äquivalente der reduzierenden Lösung zugesetzt waren. In diesem Falle läßt sich keine weitere Reduktion feststellen.

¹⁾ I. u. W. NODDACK, l. c., S. 154.

²⁾ W. F. JAKÓB u. B. JEŽOWSKA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **215** (1933), 337.

³⁾ Vgl. die Beobachtungen von W. F. JAKÓB u. B. JEŽOWSKA, l. c., S. 351.

In diesem Zusammenhange soll noch die Frage erörtert werden, welche Wertigkeitsstufe bei der GEILMANN'schen Reaktion entsteht. Wenn man diese Probe vorschriftsgemäß ausführt, beobachtet man zuweilen zuerst eine gelblichgrüne Färbung, die schnell in die endgültige rotbraune übergeht. In Lösungen, die Fluorion enthalten, ist diese Zwischenfarbe beständiger. W. F. JAKÓB und B. JEŽOWSKA¹⁾ geben an, daß die von ihnen auf elektrolytischem Wege erhaltene Lösung des fünfwertigen Rheniums mit Kaliumrhodanid eine grüne Färbung gibt. So sah ich mich veranlaßt, nach dem oben angegebenen Verfahren nachzuprüfen, ob andere Wertigkeitsstufen entstehen, falls man die Perrhenatlösungen mit Kaliumrhodanid und Zinn(2)chlorid versetzt. Bei den Vorversuchen stellte sich leider heraus, daß nicht in der Hitze gearbeitet werden durfte, weil in diesem Falle dunkle Sulfide (von Rhenium und Zinn) und Schwefelwasserstoff gebildet werden. In der Kälte wirkt Zinn(2)chlorid auf salzsaure Lösungen (15%) von Kaliumrhodanid nicht ein; die Potentiale der Platinelektrode fallen sofort zu den Werten ab, die für Zinn(2)chloridlösungen kennzeichnend sind. So mußten die endgültigen Versuche in der Kälte durchgeführt werden. Die Potentiale stellten sich erst rasch, dann nach Zugabe von 2 Äquivalenten sehr langsam ein wie bei den Versuchen von E. TURKIEWICZ.²⁾ Trotzdem läßt sich der Äquivalenzpunkt hinreichend scharf fassen, da die Potentiale vor dem Erreichen des Endpunktes der Reaktion die Neigung haben, positiver zu werden, während sie nachher das umgekehrte Verhalten zeigen. Die Versuche hatten die folgenden Ergebnisse, wenn die endgültige Einstellung der Potentiale abgewartet war:

Angewandt: 0,040476 g KReO_4 , entsprechend 0,0001399 Mol,
Salzsäurekonzentration 15%

Für 25 cm ³ n/10- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ wurden ver- braucht an SnCl_2 cm ³	Normalität der SnCl_2 -Lösung	Davon verbraucht f. obige Menge KReO_4 cm ³	Oder an Gramm- äquivalenten für ein Mol KReO_4
29,68	0,08422	4,99	3,003
30,07	0,08314	5,07	3,012

Unter den angegebenen Bedingungen werden also bis zur Einstellung konstanter Potentiale 3 Äquivalente verbraucht. Die Lösung, die dann tief rotbraun gefärbt ist (ähnlich der Farbe von Eisen(3)-

¹⁾ W. F. JAKÓB u. B. JEŽOWSKA, l. c.

²⁾ E. TURKIEWICZ, l. c.

rhodanidlösungen), muß also vierwertiges Rhenium enthalten. Die entstehende Rheniumverbindung ist schon bei Zimmertemperatur verhältnismäßig leicht flüchtig. Nach diesem Ergebnis müßte man erwarten, daß andere Lösungen, die vierwertiges Rhenium enthalten (z. B. die von Kaliumchlororhenat), sofort mit Rhodaniden die rotbraune Färbung ergeben. Indessen tritt die Färbung, wenn überhaupt, nur schwach auf; sie wird durch Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn(2)chlorid, Hydrazin) erst in ihrer vollen Stärke hervorgerufen, wie sie sich auch in den elektrolytisch reduzierten salzsauren Lösungen (mit einem Stromüberschuß) nach der Elektrolyse sofort zeigt, wenn man Kaliumrhodanid zugibt. Dieses merkwürdige Verhalten findet vorerst noch keine Erklärung.

II. Über die potentiometrische Bestimmung von Perrhenaten mittels Zinn(2)chlorid

Die glatte Reduktion mit Zinn(2)chlorid legte den Gedanken nahe, diese Reaktion für analytische Zwecke zu benutzen. Dafür sind erforderlich:

1. Eine rund $n/10$ -Zinn(2)chloridlösung (Bereitung und Aufbewahrung vgl. oben);
2. eine $n/10$ -Kaliumbichromatlösung;
3. eine $m/2$ -Chromchloridlösung, um bei der Einstellung der Zinn(2)chloridlösung mit Kaliumbichromat einwandfreie Werte zu erhalten (nach E. MÜLLER und W. STEIN¹);
4. Salzsäure ($D\ 1,19$), von der soviel zur Analysenlösung zugesetzt werden muß, daß der Säuregehalt rund 15% beträgt;
5. Stickstoff als Schutzgas.

Die Lösung des Perrhenats wird in den Titrationskolben gebracht und mit der nötigen Menge Salzsäure versetzt. Man verdrängt die Luft durch Stickstoff und beginnt die potentiometrische Titration, wenn die Lösung etwa 80° heiß ist. Die Einstellung der Zinn(2)chloridlösung erfolgt in gleicher Weise, indem man in dem Kolben Kaliumbichromatlösung unter Zusatz von 1 cm³ Chromchloridlösung und 15 cm³ Salzsäure auf 125 cm³ verdünnt und heiß titriert. Nach jeder Titration ist der als Indikatorelektrode dienende Platindraht gut abzuspülen und kurz durch die Flamme eines Bunsenbrenners zu ziehen. Wenn nach öfterem Gebrauch des Drahtes die Potentiale sich nicht mehr gut einstellen, ist die Elektrode besonders gründlich zu reinigen (Chromschwefelsäure, Wässern, Glühen).

¹) E. MÜLLER u. W. STEIN, Z. Elektrochem. **36** (1930), 382.

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Werte gefunden:

Angewandt		Normalität der SnCl ₂ -Lösung	Verbraucht für die angegebene Einwaage cm ³	Gefunden mg Rhenium	Fehler in mg
mg KReO ₄	entsprechend mg Rhenium				
95,9	61,73	0,07785	8,48	61,51	− 0,22
95,6	61,55	0,07578	8,71	61,49	− 0,06
148,6	95,68	0,06923	14,86	95,85	+ 0,17
70,8	45,57	0,06585	7,54	46,25	+ 0,68
135,3	87,10	0,09365	10,09	87,98	+ 0,88
66,1	42,55	0,09223	4,99	42,87	+ 0,32

Wie man sieht, liegen die Fehler durchweg unter 1 mg und steigen etwas an, wenn die zu bestimmende Rheniummenge zunimmt. Da das Äquivalentgewicht beim Rhenium ziemlich hoch liegt (1 cm³ n/10-Zinn(2)chloridlösung entspricht 0,009316 g Rhenium), bedeutet ein geringer Überschuß (ein Tropfen) schon einen ziemlich großen Fehler. Der Überschuß wird nach den vorliegenden Erfahrungen um so größer, je größer die Potentialschwankungen während des Versuches waren. Man muß deshalb darauf achten, daß die Potentiale sich möglichst schnell einstellen.

Weil man auf diese Weise Perrhenation bestimmen kann und nach den mitgeteilten Vorversuchen keine weiteren Potentialsprünge oder Störungen durch die Gegenwart niederer Reduktionsstufen des Rheniums zu erwarten waren, wurde noch untersucht, ob sich Perrhenation neben vierwertigem Rhenium mit Zinn(2)chlorid bestimmen läßt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Zusammenstellung enthalten:

Angewandt		Entsprechend		Normalität der Zinn(2)- chloridlösung	Davon ver- braucht für die Einwaage cm ³	Ge- funden Rhe- nium in mg	Fehler in mg
KReO ₄ in mg	K ₂ ReCl ₆ in mg	Re ^{VII} in mg	oder einem Verhältnis Re ^{VII} /Re ^{IV}				
106,7	135,0	68,69	1,303	0,09057	8,09	68,25	− 0,44
67,9	347,6	43,71	0,3221	0,09001	5,28	44,27	+ 0,56
176,5	38,7	113,6	7,519	0,08928	13,80	114,8	+ 1,2 ¹⁾
92,9	52,7	59,80	2,907	0,08837	7,27	59,84	+ 0,04
68,2	153,3	43,90	0,7336	0,08756	5,33	43,47	− 0,43
164,5	25,1	105,90	10,80	0,08724	13,06	106,10	+ 0,20

Im allgemeinen ist die Einstellung der Potentiale durchweg besser als in Lösungen, die nur Perrhenat enthalten. Die gefundenen

¹⁾ Bei diesem Versuch waren aus unerklärlichen Gründen starke Schwankungen des Potentials aufgetreten und haben das Ergebnis in dem oben erwähnten Sinne beeinflusst.

Fehler sind wohl aus diesem Grunde noch etwas niedriger als bei den vorher aufgeführten Titrationsen.

Zusammenfassung

1. Es wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen die Reduktion von salzsauren Perrhenatlösungen mit Zinn(2)chlorid potentiometrisch genau verfolgt werden kann.

2. Unter den gefundenen Bedingungen verbraucht das siebenwertige Rhenium zwei Äquivalente zu seiner Reduktion und geht zunächst in die fünfwertige Stufe über.

3. Bei Gegenwart von Rhodaniden werden in der Kälte bis zur Einstellung konstanter Potentiale 3 Äquivalente Zinn(2)chlorid verbraucht. Die rotbraunen Lösungen enthalten also vierwertiges Rhenium.

4. Über die Rhodanide der fünften und vierten Wertigkeitsstufe werden einige Beobachtungen mitgeteilt.

5. Die glatte Reduktion salzsaurer Perrhenatlösungen in der Hitze läßt sich zur potentiometrischen Bestimmung des Perrhenations mittels Zinn(2)chlorid benutzen.

6. Diese Bestimmung ist auch durchführbar in Gegenwart von Chlororhenationen.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. A. BENRATH herzlich dafür danken, daß ich diese Untersuchungen in dem von ihm geleiteten Institut ausführen konnte.

Aachen, Anorganisches und Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, den 14. Januar 1934.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Januar 1934.